N° d'ordre : 113

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

pour obtenir

le Titre de Docteur-Ingénieur

par

Emmanuel ARRETZ
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. B.
Licencié ès Sciences Physiques

1re Thèse - Recherches sur les trans chloro-décalines.

2e Thèse - La "Fluorescence retardée" des hydrocarbures aromatiques en solution fluide.

Soutenues le 22 décembre 1965, devant la Commission d'Examen

M. R. CALAS, Doyen	PRÉSIDENT
Mlle G. CAUQUIL, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier	EXAMINATEURS
M. A. ROUSSET, Correspondant de l'Institut	
M. E. FRAINNET, Professeur	
Mlle M.-T. FOREL, Docteur ès Sciences Physiques	

1965

N° d'ordre : 115

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

pour obtenir

le Titre de Docteur-Ingénieur

par

Emmanuel ARRETZ

Ingénieur Chimiste, A. M. I. C. B.

Diplômé de l'Institut Textile

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE - TALENCE

1re Thèse - Recherches sur les trans-chloro-décalines

2e Thèse - La "Fluorescence retardée" des hydrocarbures aromatiques en solution fluide.

Soutenues le 22 Décembre 1965 devant la Commission d'Examen

M. R. CALAS, Doyen ..... PRÉSIDENT

Mlle G. CAUQUIL, Docteur ès Sciences de Toulouse ..... EXAMINATEURS

M. A. ROUSSET, Ingénieur à l'Institut

M. E. FRAINNET, Professeur

Mlle M.-T. FOREL, Maître de Conférences

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

N° d'ordre : 113

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

pour obtenir

le Titre de Docteur-Ingénieur

par

Emmanuel ARRETZ
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. B.
Licencié ès Sciences Physiques

1re Thèse - Recherches sur les trans chloro-décalines.

2e Thèse - La "Fluorescence retardée" des hydrocarbures aromatiques en solution fluide.

Soutenues le 22 décembre 1965, devant la Commission d'Examen

M. R. CALAS, Doyen	PRÉSIDENT
Mlle G. CAUQUIL, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier	EXAMINATEURS
M. A. ROUSSET, Correspondant de l'Institut	
M. E. FRAINNET, Professeur	
Mlle M.-T. FOREL, Docteur ès Sciences Physiques	

1965

N° d'ordre : 113

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

pour obtenir

le Titre de Docteur-Ingénieur

par

Emmanuel ARRETZ
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. B
Licencié ès Sciences Physiques

1re Thèse - Recherches sur les trans chloro-décalines.

2e Thèse - La "Fluorescence retardée" des hydrocarbures aromatiques en solution fluide.

Soutenues le 22 décembre 1965, devant la Commission d'Examen

PRÉSIDENT
M. R. CALAS, Doyen

EXAMINATEURS
Mlle C. CAUQUIL, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier
M. A. ROUSSET, Correspondant de l'Institut
M. E. FRAINNET, Professeur
Mlle M.-T. FOREL, Docteur ès Sciences Physiques

1965

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de CAEN
M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD	Botanique
M. GENEVOIS	Chimie Biologique et Phys.vég.
M. CAU	Physique expérimentale
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale

M. BOUNHIOL ..... Biologie animale

M. SERVANT ..... Physique

M. CALAS ..... Chimie organique

M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie

M. PACAULT ..... Chimie physique

M. SCHOELLER ..... Géologie

M. DAVID ..... Biologie végétale

M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique

M. CAMBAR ..... Biologie animale

M. VIGNEAUX ..... Géologie

M. PANOUSE ..... Zoologie (détaché de la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES ..... Physique (détaché de la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et chimie agricole

M. RISS ..... Mathématiques

M. GUIZONNIER ..... Physique

M. HAGET ..... Zoologie expérimentale

M. SEMIROT ..... Astronomie

M. CHASTEL ..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale

M. ALLARD ..... Chimie

M. CREAC'H ..... Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE ..... Mécanique physique

M. PATY ..... Chimie

M. BORDES ..... Préhistoire

M. SECHET ..... Botanique

M. LAFARGUE ..... Physique - C.S.U. de PAU

M. BAGANAS ..... Mathématiques

M. VALENTIN ..... Radioélectricité

M. ENNOUCHI ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME ..... Botanique

M. FRAINNET ..... Chimie organique

M. RUAMPS ..... Physique électronique

M. DESCHAMPS ..... Chimie - C.S.U. de PAU

M. HOARAU ..... Chimie physique

M. LALANDE ..... Chimie appliquée

M. MARCHAND ..... Chimie

M. GOTTIS ..... Géologie dynamique

M. LEMANCEAU ..... Chimie

M. CLASTRE ..... Cristallographie physique

M. BLONDEL ..... Mathématiques

M. SOURRISSEAU ..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. MAYER ..... Physique - C.S.U. de PAU

Mlle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mlle LAFFITTE ..... Physique M.G.P.

M. ROCH ..... Physique

M. LOCHET ..... Physique

M. VALADE ..... Chimie organique

M. VINDT ..... Biologie végétale

M. REGNIER ..... Mathématiques

M. DESTRIAU ..... Chimie

M. PETIT ..... Physique corpusculaire

M. CLIN ..... Géologie

M. BARAUD ..... Chimie biologique

M. EMBERGER ..... Géologie

M. CARDO ..... Psychophysiologie

M. SIMONOFF ..... Chimie physique

M. BOTHOREL ..... Chimie

M. CHARRU ..... Physique M.P.C.

M. LASCOMBE ..... Chimie

M. N... ..... Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire - M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BONASTRE	Chimie-C.S.U. de PAU
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. GROMB	Chimie - C.S.U. de PAU
M. METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. HARDY	Chimie minérale
M. BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de PAU
Mme VINH MAU	Physique théorique
M. ROUSSEAU	Physique
M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
M. PINEAU	Chimie minérale (détaché Faculté des Sciences du Maroc)
M. DUBOST	Physique - C.S.U. de PAU
M. DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU
M. MENNRATH	Physique
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. ANDRE	Biologie générale
Mme LEHMANN	Calcul des probabilités
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
Mme PETIT	Physique
M. RAULT	Chimie minérale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. LEHMANN	Mathématiques
M. MATTENET	Mathématiques (C.S.U. de PAU)

Conseiller Administratif - M. LLORENS

A mes parents

A ma femme

A tous les miens

A Monsieur le Doyen Raymond CALAS
Professeur de Chimie Organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur Emile FRAINNET
Professeur de Chimie Organique
A la Faculté des Sciences de Bordeaux

Monsieur le Doyen R. CALAS m'a accueilli dans son laboratoire et m'a toujours prodigué des encouragements et des marques de confiance. Il me fait l'honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma très respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur E. FRAINNET m'a initié à la recherche, m'a guidé et m'a aidé tout au long de la réalisation de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mademoiselle CAUQUIL, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier, m'a fait le grand honneur de venir juger mon travail. Je tiens à lui exprimer toute ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur ROUSSET, Membre Correspondant de l'Institut, a accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je l'en remercie respectueusement.

Mademoiselle FOREL, Docteur ès Sciences, a bien voulu considérer la partie infra-rouge de ce travail et accepter de participer à mon jury de thèse. Je l'en remercie infiniment.

Je voudrais également remercier Monsieur le Professeur et Madame J. VALADE ainsi que Messieurs N. DUFAUT et H. BOUAS-LAURENT, pour les témoignages de sympathie qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame F. MOULINES, Messieurs E. RADUCANU et J. DEDIER dont le concours m'a été précieux dans l'élaboration de ce travail.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire qui ont su me témoigner leur amitié et leur aide.

Je suis très obligé à la Société VARIAN qui a eu l'amabilité de mettre à ma disposition un appareil VARIAN H.A. 100.

RECHERCHES

SUR LES TRANS CHLORODECALINES

INTRODUCTION

Cette étude a été entreprise à la suite de recherches effectuées au Laboratoire, par MM. R.CALAS, E.FRAINNET et P.JOURNU (diplôme E.S. de M. JOURNU) (1) sur l'obtention de méthylsilanediols dérivés de la trans décaline.

Une des voies d'accès, à certains de ces dérivés, envisagée par ces auteurs, consistait à partir du produit de chloration directe de la trans décaline ; par action sur le réactif de Grignard correspondant de méthyltrichlorosilane, il était possible d'accéder à des structures renfermant le groupe méthyldichlorosilyle, Si (CH_3) Cl_2, dont l'hydrolyse pouvait conduire à des silanediols.

Les difficultés rencontrées au cours de ces synthèses ont conduit MM. E.FRAINNET et P.JOURNU à aborder l'étude de la déchlorhydratation de la chlorodécaline, formée par chloration directe, de façon à pouvoir, éventuellement, déceler les positions de l'atome d'halogène dans la chlorodécaline étudiée. De ces premiers essais, réalisés en utilisant l'aniline comme agent de déchlorhydratation, réactif préconisé par certains auteurs (5), il ressortait que la déchlorhydratation conduisait à la formation d'un mélange de diverses octalines ; la présence d'assez fortes proportions d'octaline 9-10 posait le problème de savoir si on devait l'attribuer à la présence, dans la chlorodécaline de départ, de quantités importantes de chloro-9-décaline dans le produit de chloration directe de la trans décaline. Cela nous paraissant d'autant plus douteux qu'aucun des auteurs ayant étudié cette chloration n'avait

encore mentionné l'existence de ce dérivé.

Il se posait alors plusieurs problèmes délicats : la recherche du comportement au cours de déchlorhydratations des diverses chlorodécalines isomères possibles ainsi que la connaissance de caractéristiques de chacune de ces chlorodécalines de façon à pouvoir établir, finalement, la composition du mélange des chlorodécalines formées dans la chloration directe.

Dans une première partie de ce travail nous avons tout d'abord fait une étude comparative de la déchlorhydratation du mélange des chlorodécalines, en utilisant deux agents de déchlorhydratation. Nousavons mis en évidence que les pourcentages des diverses octalines ainsi obtenues varient fortement suivant l'agent de déchlorhydratation employé. Des essais étaient tentés pour confirmer ou infirmer certaines hypothèses auxquelles conduisaient ces observations. Des résultats observés, il se dégageait alors une première notion sur la composition possible du mélange des chlorodécalines étudié.

De façon à obtenir des informations plus précises, il convenait d'essayer de synthétiser chacune des chlorodécalines qui pouvaient être présentes dans le mélange. Cela nous a conduit, dans la deuxième partie de ce travail, à préparer, tous les trans décalols correspondants, à étudier leur transformation en chlorodécalines par action du chlorure de thionyle. Nous avons alors constaté que ce réactif d'halogénation conduisait à certains mélanges de chlorodécalines ce qui ne nous a pas empêché de mettre en évidence, déjà, certaines caractéristiques (surtout en infra-rouge et en R.M.N.) des différentes chlorodécalines isomères.

Dans une dernière partie nousavons tout d'abord repéré le comportement au cours de la déchlorhydratation des différentes chlorodécalines isomères. Ceci nous a permis de confirmer l'attribution de certaines caractéristiques des

différents dérivés chlorés envisagés dans la deuxième partie et même parfois d'isoler certaines chlorodécalines à un degré de pureté, semble-t-il, intéressant. La déchlorhydratation du mélange de chlorodécalines issu de la chloration directe de la trans décaline a été, alors, à nouveau envisagée.

Pour terminer nous avons pu, grâce à l'ensemble des résultats acquis et grâce à une étude R.M.N. effectuée avec un appareil à haute résolution, déterminer, finalement, la composition du mélange de chlorodécalines provenant de l'action du chlore sur la trans décaline.

Notre étude sera ainsi divisée :

- Première partie

" Chlorodécalines obtenues par chloration directe de la trans décaline ".

Chapitre I - Obtention de chlorodécalines par chloration directe de la trans décaline.
Chapitre II - Etude de la déchlorhydratation du produit de chloration de la trans décaline.

- Deuxième partie

" Chlorodécalines obtenues par action du chlorure de thionyle sur les trans décalols ".

Chapitre I - Trans décalols isomères.
Chapitre II - Chlorodécalines obtenues par action du chlorure de thionyle sur les trans décalols.

- Troisième partie

" Application des données stéréochimiques acquises dans la deuxième partie à l'étude des réactions d'élimination des trans chlorodécalines ainsi qu'à l'étude de la structure stérique des chlorodécalines formées par chloration directe de la trans décaline.

Chapitre I - Etude des déchlorhydratations des trans chloro-1 et trans chloro-2 décalines isomères.

Chapitre II - Etablissement de la composition du mélange des chlorodécalines obtenu par chloration de la trans décaline.

- TECHNIQUES GENERALES -

I - TECHNIQUES D'ANALYSE

A - POINTS DE FUSION

Les points de fusion ont été pris au banc Kofler.

B - DOSAGE DU CHLORE

Le chlore a été dosé suivant la méthode de PARR, WURZSCHMITT (2) et (44) qui consiste à oxyder la substance par le peroxyde de sodium en présence d'éthylène-glycol. Le chlore étant ensuite dosé selon les méthodes usuelles.

II - REFRACTION MOLECULAIRE

Nous avons calculé la réfraction moléculaire de nos composés en utilisant les réfractions de liaisons, calculées par DEMBIGH (3).

Liaisons	Réfractions de liaisons ml / mole
C - H	1,69
C - C	1,25
C - Cl	6,53
O - H	1,73
C - O	1,51
C = C	4,16
C = O	3,38

III - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Nous avons disposé, pour la caractérisation de nos produits, de l'appareil "Griffin and George" modèle V.P.C. Mark II B modifié, utilisant l'azote comme gaz vecteur, et le chromatographe "Perkin-Elmer" 154 D employant l'hydrogène ou l'hélium. Les conditions opératoires sont précisées sur les chromatogrammes, ainsi que les phases stationnaires et les supports utilisés.

Nous avons identifié les produits par référence à des composés purs synthétisés suivant des méthodes permettant de connaître leur constitution et leur structure.

Les dosages ont été effectués par évaluation de l'aire des pics représentant chaque constituant.

Lorsque les distillations fractionnées ne nous ont pas permis de séparer les composés formés, nous avons fait appel à la chromatographie préparative en phase gazeuse.

Nous avons utilisé un chromatographe "Beckmann"

Megachrom équipé de colonnes "Apiezon J" déposé sur chromosorb et utilisant l'hélium comme gaz vecteur.

I V - SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

Les spectres infra-rouges ont été réalisés au moyen d'un appareil "Perkin-Elmer" modèle 337 équipé de deux réseaux l'un à 200 traits au mm pour la région spectrale de 4000 à 1300 cm^{-1}, l'autre à 66 traits au mm pour la région de 1350 à 400 cm^{-1}.

Pour certaines études plus précises nous avons utilisé un spectrographe "Perkin-Elmer" modèle 521 équipé de deux réseaux et couvrant la gamme de 4000 à 250 cm^{-1}.

Les composés ont été étudiés soit en film entre deux plaques de chlorure de sodium ou de bromure de potassium, soit en solution, généralement dans le sulfure de carbone.

V - SPECTROGRAPHIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été réalisés à l'aide d'un appareil "Varian" A.60 à la fréquence de 60 MHz et d'un spectromètre "Varian" H.A 100 à la fréquence de 100 MHz mis aimablement à notre disposition par VARIAN A.G. de Zürich.

Les conditions et les solvants employés sont indiqués dans notre exposé. Les déplacements chimiques sont comptés en p.p.m. à partir de la raie du tetraméthylsilane prise comme zéro de référence interne.

- P R E M I E R E P A R T I E -

CHLORODECALINES OBTENUES

PAR CHLORATION DIRECTE DE LA TRANS DECALINE

- CHAPITRE PREMIER -

OBTENTION DE CHLORODECALINES PAR CHLORATION DIRECTE

La réaction a été effectuée par action d'un courant de chlore sur de la trans décaline.

I - OBTENTION DE LA TRANS DECALINE

La décaline du commerce se présente sous la forme d'un mélange d'isomères cis et trans. L'analyse chromatographique en phase gazeuse (colonnes de silicone) a montré que la décaline que nous avons utilisée contenait 55 % de l'isomère trans et 45 % de l'isomère cis.

Pour obtenir la trans décaline pure, nous avons employé la méthode d'isomérisation de ZELINSKY (4), qui consiste en une agitation prolongée de la décaline avec du chlorure d'aluminium anhydre.

Mode opératoire

Le mélange de décalines et chlorure d'aluminium, pris dans les proportions de 400 g de décaline pour 160 g de chlorure d'aluminium est maintenu en agitation sur agitateur à secousses, pendant 45 heures.

Le chlorure d'aluminium est ensuite séparé par essorage ; le filtrat est lavé à l'eau, puis avec une solution de

soude à 10 % et à nouveau avec de l'eau jusqu'à neutralité.

On sèche sur sulfate de sodium anhydre et distille.

Une chromatographie, effectuée dans les mêmes conditions que pour la décaline de départ, révèle que la décaline ainsi obtenue est constituée uniquement par l'isomère trans.

Caractéristiques de la trans décaline

E_{760} 186°

n_D^{20} 1,4696

d_4^{20} 0,8690

RM trouvé 44,3
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 44,1

II - CHLORATION DE LA TRANS DECALINE

BORSCHE et LANGE (5) ont été les premiers à effectuer la chloration directe de la décaline (mélange cis-trans) et sont arrivés à isoler deux chlorodécalines.

Reprenant ces travaux, CAUQUIL et TSATSAS (6), ont obtenu, par chloration directe, au moyen d'un lent courant de chlore, de la trans décaline maintenue à la température de 0°, un mélange des deux trans chloro-2-décalines isomères.

De même, ZLATKIS et SMITH (7) ont isolé de la trans chloro-2-décaline par chloration directe ; ces auteurs opéraient en faisant tomber goutte à goutte de la trans décaline à travers un jet de chlore.

Quant à DAUBEN et TWEIT (8) ils utilisent la même

méthode de chloration que TSATSAS, mais en opérant à 5° et avec un débit de chlore très lent (12 g par 24 heures). Finalement, ils obtiennent un mélange en quantités à peu près équivalentes de trans chloro-1 et de trans chloro-2-décalines.

Pour notre part, nous avons employé la méthode de chloration directe de la trans décaline en opérant à 0° et avec un débit de chlore de 12 g par heure.

Manipulation

On place dans un ballon équipé d'un agitateur 300 g de trans décaline et 0,6 g d'iode dissous dans 18 cc d'alcool qui sont refroidis au moyen d'un bain d'eau glacée. On fait barboter du chlore sec avec un débit d'environ 12 g par heure; jusqu'à augmentation de poids de 75 g, ce qui correspond à la fixation de la quantité théorique de chlore (durée de l'opération : 17 heures). On effectue ensuite deux lavages à l'eau ; de façon à faciliter la décantation, on extrait le produit organique à l'éther. Cette solution éthérée est lavée avec une solution de carbonate de sodium à 15 %, puis à l'eau jusqu' à neutralité ; elle est finalement séchée sur chlorure de calcium anhydre.

La distillation donne :

p = 23 mm Hg

1	78-110°	m = 153 g	n_D^{20} = 1,4696
2	110-130°	m = 120 g	
3	130-160°	m = 35 g	

La fraction 2 est distillée à nouveau avec une colonne à bande tournante.

p = 23 mm Hg

a)	106-114°	m = 3 g
b)	114-121°	m = 95 g
c)	122°	m = 13 g

La fraction b) correspond à une monochloration de la décaline. En effet ce produit présente les caractéristiques suivantes :

E_{23} 114-121°

n_D^{20} 1,4942

d_4^{20} 1,0230

RM trouvé 48,96
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 49,01

Analyse

	C %	H %	Cl %
trouvé	69,73	9,94	20,20
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ ..	69,56	9,86	20,56

L'analyse chromatographique en phase gazeuse effectuée sur silicone ne donne qu'un seul pic.

- CHAPITRE II -

ETUDE DE LA DECHLORHYDRATATION DU PRODUIT DE CHLORATION DE LA TRANS DECALINE

Comme nous venons de le voir, l'action du chlore sur la trans décaline donne, principalement, un produit de monosubstitution qui peut être, en principe, formé de plusieurs isomères suivant la position de l'atome de chlore.

CAUQUIL et TSATSAS (6) ont trouvé que la chloration faisait intervenir la position 2 ; DAUBEN et TWEIT (8) ont noté que la réaction conduisait à un mélange de trans chloro-1 et de trans chloro-2 décalines.

Ces différents auteurs opéraient par voie chimique pour arriver à ces conclusions. Après avoir préparé le dérivé organo magnésien mixte de la chlorodécaline qu'il avait obtenue, TSATSAS (9) en effectuait l'oxydation puis isolait un mélange de décalols qu'il réussissait à séparer. Des alcools isolés, il déduisait la composition de la chlorodécaline de départ. De leur côté, DAUBEN et TWEIT (8) par carbonatation du dérivé organomagnésien de la chlorodécaline, arrivaient à un mélange d'acides dont ils effectuaient la séparation. Les différents acides obtenus leur permettent d'établir la composition de la chlorodécaline initiale.

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction à notre travail, MM. FRAINNET et JOURNU avaient entrepris au laboratoire l'étude de la détermination de la structure des chlorodécalines obtenues par chloration directe de la trans décaline.

A cet effet ils avaient effectué la déchlorhydratation de ces chlorodécalines afin de déceler éventuellement, au moyen des octalines formées, la ou les positions possibles du chlore dans les chlorodécalines présentes dans le mélange formé. Ils avaient ainsi observé que les octalines produites contenaient en particulier les isomères suivants : trans octaline 2-3, octaline 1-9, octaline 9-10, dont ils avaient pu établir les structures par voie chimique et par spectrographie infra-rouge.

De manière à recueillir, si possible, d'autres éléments d'information, nous avons repris ce travail et réalisé également une déchlorhydratation par une autre voie, afin de comparer les résultats obtenus ; nous en verrons l'intérêt.

Rappelons tout d'abord, les données bibliographiques concernant la déchlorhydratation.

Données bibliographiques.

Nous avons constaté que la déchlorhydratation des chlorodécalines a été assez peu étudiée.

BORSCHE et LANGE (5) signalent une méthode de déchlorhydratation par chauffage de chlorodécaline avec l'aniline ; ceci conduit, à partir de chlorodécaline technique, à un mélange d'octalines dont les auteurs ne précisent pas la nature.

Plus récemment, ZLATKIS et SMITH (7) utilisent la pyridine pour effectuer la déchlorhydratation de la trans chloro-9-décaline.

Par ailleurs, ZELINSKY (10) opérait avec la potasse alcoolique ; méthode qui a été reprise, par la suite, par BARTLETT et ses collaborateurs (11).

Pour notre part, comme nous l'avons déjà mentionné, nous avons seulement envisagé l'action de deux réactifs, l'aniline et la potasse alcoolique, de façon à faire si possible un premier repérage des positions de l'atome de chlore.

Nous verrons ultérieurement comment nous avons pu interpréter ces résultats et préciser la composition du mélange de chlorodécalines étudié .

I - DECHLORHYDRATATIONS DES CHLORODECALINES

A - DECHLORHYDRATATION PAR L'ANILINE

340 g de chlorodécaline et 200 g d'aniline (exès de 5%) sont chauffés à légère ébullition pendant 3 heures.

Après refroidissement, l'ensemble est traité par trois fois la quantité théorique d'acide oxalique (420 g) en solution saturée. L'octaline ainsi que la chlorodécaline qui n'a pas réagi sont extraites du milieu par entraînement à la vapeur d'eau.

On décante, extrait à l'éther, et sèche sur carbonate de sodium anhydre.

La distillation donne :

p = 25 mm Hg

1	79-100°	m = 156 g	;	n_D^{20} 1,4936
2	100-116°	m = 3 g		
3	116-120°	m = 120 g	;	n_D^{20} 1,4927

La dernière fraction est constituée par de la chlorodécaline qui n'a pas réagi. Nous remarquerons que la valeur de son indice de réfraction est nettement plus faible (n_D^{20} = 1,4927) que celui de la chlorodécaline de départ (n_D^{20} = 1,4942).

La fraction 1 correspond aux octalines formées

(Rdt : 59 %) qui présentent les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} 1,4936

d_4^{20} 0,9150

RM trouvé 42,95
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 42,70

Analyse

	C %	H %
trouvé	86,18	12,20
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ ..	88,22	11,76

B - DECHLORHYDRATATION PAR LA POTASSE ALCOOLIQUE

100 g (0,58 M) de chlorodécaline et une solution de 50 g (0,9 M) de potasse dans 300 cc d'éthanol absolu sont chauffés, au reflux de l'alcool, pendant 14 heures. Après refroidissement, on dilue le mélange avec quatre fois son volume d'eau, puis la couche organique est extraite à l'éther, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, et on fractionne le produit avec une colonne à bande tournante.

p = 24 mm Hg

1	80-100°	m = 33,3 g	n_D^{20} 1,4905
2	101-114°	m = 3 g	
3	114-115°	m = 35,5 g	n_D^{20} 1,4929
4	résidus	m = 5 g	

Le rendement en octalines (fraction 1 : 43 %) est sensiblement plus faible que dans le cas de la déchlorhydratation par de l'aniline (59 %).

Analyse de la fraction 1 (octalines)	C %	H %
trouvé	87,46	11,97
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$	88,26	11,76

La fraction 3 correspond à la chlorodécaline qui n'a pas réagi ; elle possède un indice de réfraction (n_D^{20} = 1,4929) nettement inférieur à celui de la chlorodécaline de départ (n_D^{20} = 1,4942) et voisin de celui de la chlorodécaline récupérée (n_D^{20} = 1,4927) dans l'opération précédente effectuée avec de l'aniline.

II - COMPARAISON DES OCTALINES OBTENUES DANS LES DEUX OPERATIONS

A - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La séparation la plus efficace a été réalisée avec des colonnes de silicone déposée sur célite.

Pour chaque mélange d'octalines obtenues par les deux méthodes précédentes, le chromatogramme présente trois pics situés respectivement aux mêmes positions, mais dans des proportions différentes :

	(Aniline)	(Potasse)
pic I	39 %	52 %
pic II	16 %	35 %
pic III	45 %	13 %

Ce résultat montre ainsi la présence d'au moins trois isomères. Notons que les pourcentages que nous trouvons dans l'opération à l'aniline sont voisins de ceux relevés par MM. FRAINNET et JOURNU.

B - SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

Les spectres infra-rouges, de ces deux mélanges d'octalines présentent les mêmes bandes d'absorption ; la seule différence réside dans le fait que les intensités réciproques de ces bandes ne sont pas maintenues (Fig.1, p25).

C - CONCLUSION

La chromatographie et la spectrographie infra-rouge montrent ainsi que le mélange des octalines contient les mêmes isomères dans les deux cas ; seules les proportions de chaque constituant sont différentes.

III - ETUDE DES OCTALINES FORMEES

A - FRACTIONNEMENT DES OCTALINES

Par distillation fractionnée avec une colonne à bande tournante "Haage" (environ 35 plateaux théoriques) nous avons isolé trois produits correspondant au fractionnement chromatographique.

Caractéristiques des trois produits :

	Composé (A) (pic I)	Composé (B) (pic II)	Composé (C) (pic III)
E_{28}^{20}	83-85°	89°	92-95°
n_D^{20}	1,4832	1,4960	1,4993
d_4^{20}	0,8969	0,9140	0,9242
RM trouvé	43,30	43,01	42,60
calculé pour $C_{10}H_{16}$	42,70	42,70	42,70

Origine du mélange : déchlorhydratation par l'aniline.

Les caractéristiques de ces trois composés sont voisines de celles que MM. FRAINNET et JOURNU avaient trouvées précédemment.

B - SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

COPE et ses collaborateurs (12) ont enregistré les spectres infra-rouges de diverses octalines isomères.

Par comparaison des spectres obtenus à partir des trois composés (A), (B) et (C) correspondant aux trois pics de la chromatographie, avec les spectres donnés par COPE, on arrive aux conclusions suivantes :

- le spectre du composé (B) (pic II) est identique à celui de l'octaline 1-9 (Fig.2, p.25)

- le spectre du composé (C) (pic III) est identique à celui de l'octaline 9-10 (Fig.3, p.27)

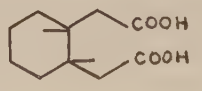
Nous avons remarqué aussi que le spectre du composé (A) présente des analogies certaines avec le spectre de la trans octaline 1-2, enregistré de même par COPE (12), étant donné que dans notre spectre nous retrouvons la plupart des bandes du spectre de cet isomère 1-2 (Fig.4, p.27). Notons,

toutefois, que dans le spectre du composé (A) apparaissent d'autres bandes qui sembleraient appartenir à un autre isomère. Cet isomère pourrait alors être la trans octaline 2-3 dont il paraîtrait normal d'envisager la présence, puisque la chlorodécaline contient, d'après les résultats de TSATSAS (9) et de DAUBEN (8), de la trans chloro-2-décaline. Mais il n'était pas possible de repérer par spectrographie infrarouge l'existence de l'octaline 2-3 étant donné que nous n'avons pas trouvé son spectre dans la bibliographie.

C - OXYDATION PERMANGANIQUE

MM. FRAINNET et JOURNU avaient mis en évidence la présence de cette trans octaline 2-3 par voie chimique en réalisant l'oxydation permanganique du composé (A).

Ils étaient arrivés à isoler de l'acide trans cyclohexane orthodiacétique : F = 167° ; HUCKEL (13) donnait pour ce diacide un point de fusion identique, de formule : COOH



L'obtention de ce diacide permettait ainsi de mettre en évidence la présence de la trans octaline 2-3 dans le composé (A).

Nous avons vérifié dans notre cas que l'oxydation permanganique du composé (A) conduit bien à ce même diacide (F = 167°).

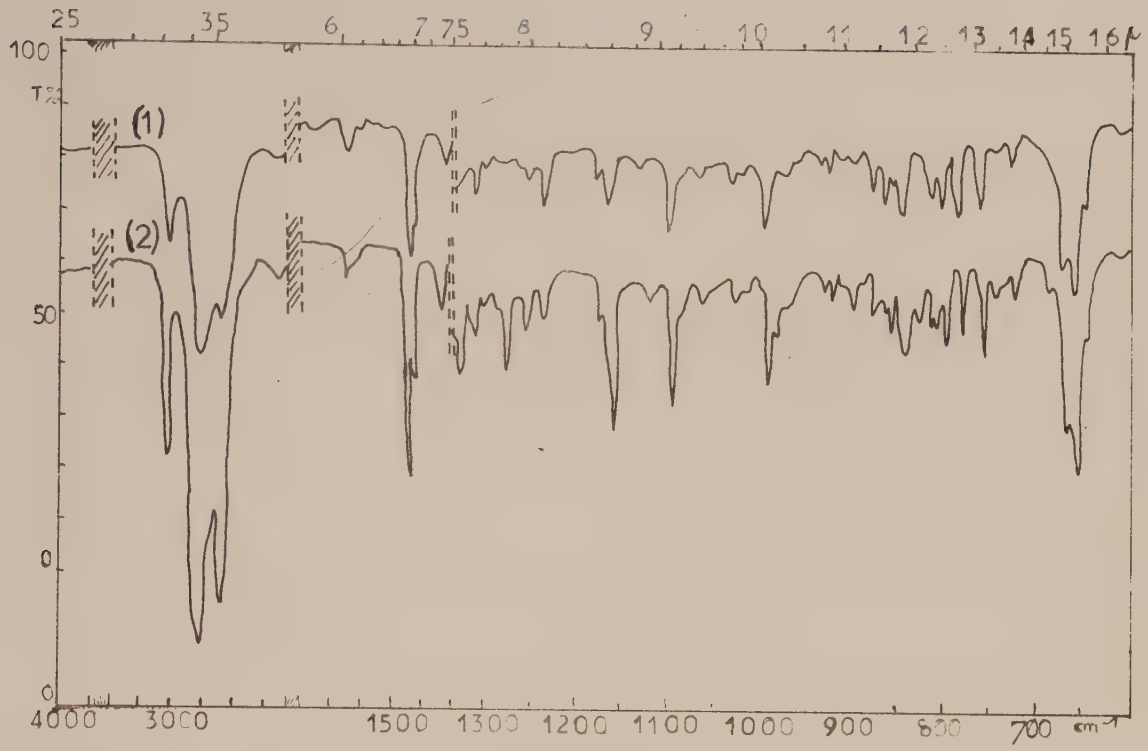


Fig.1

(1) Mélange d'octalines (Aniline)

(2) Mélange d'octalines (Potasse)

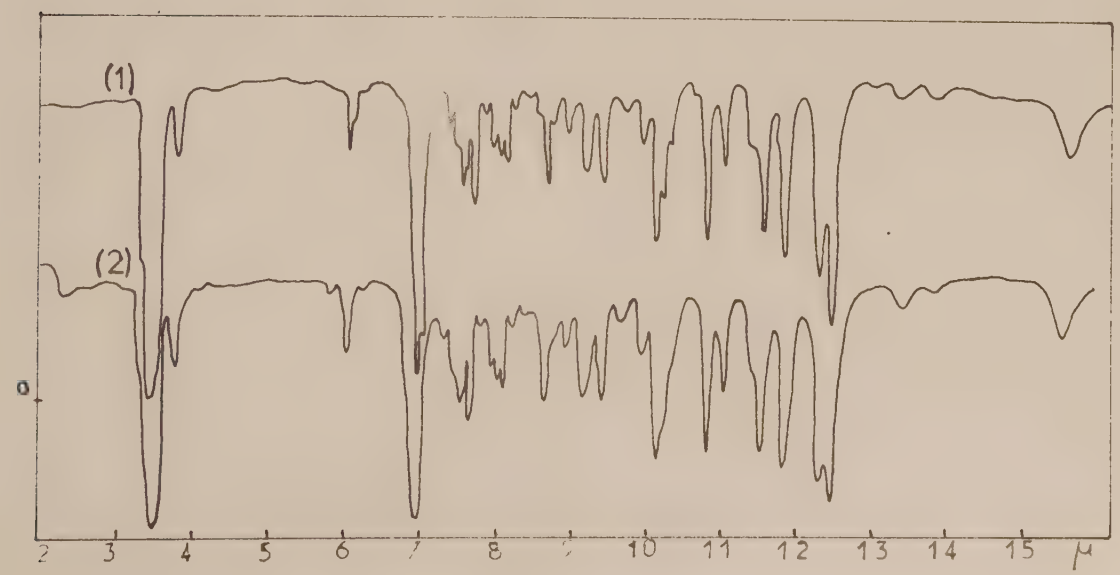


Fig. 2

(1) Composé(B)

(2) Octaline 1-9

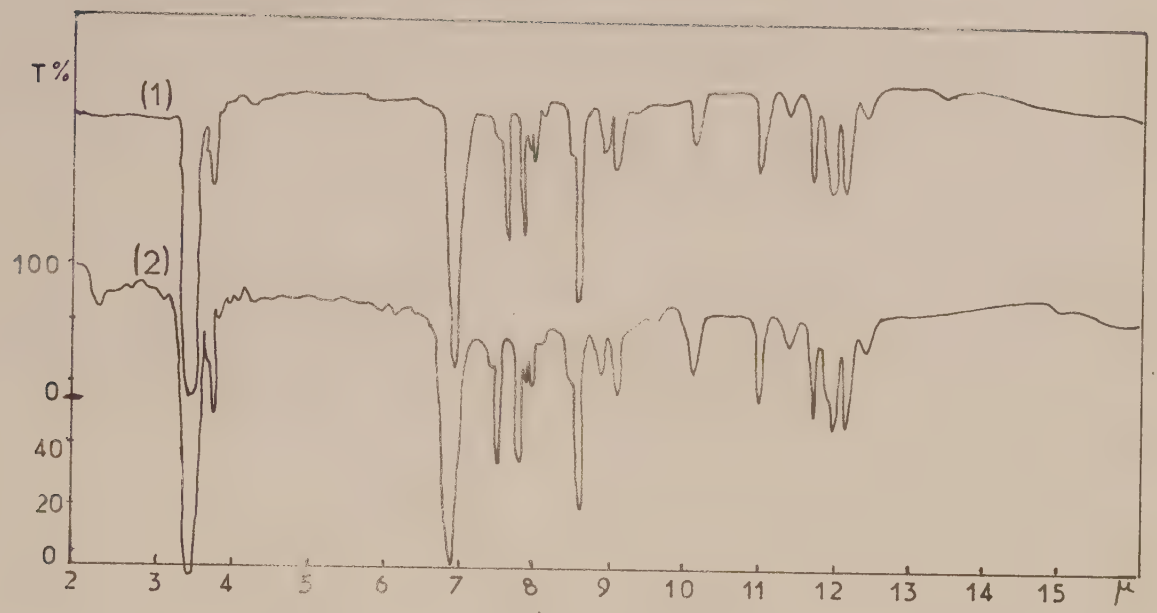


Fig 3

(1) Composé (C)
(2) Octaline 9-10

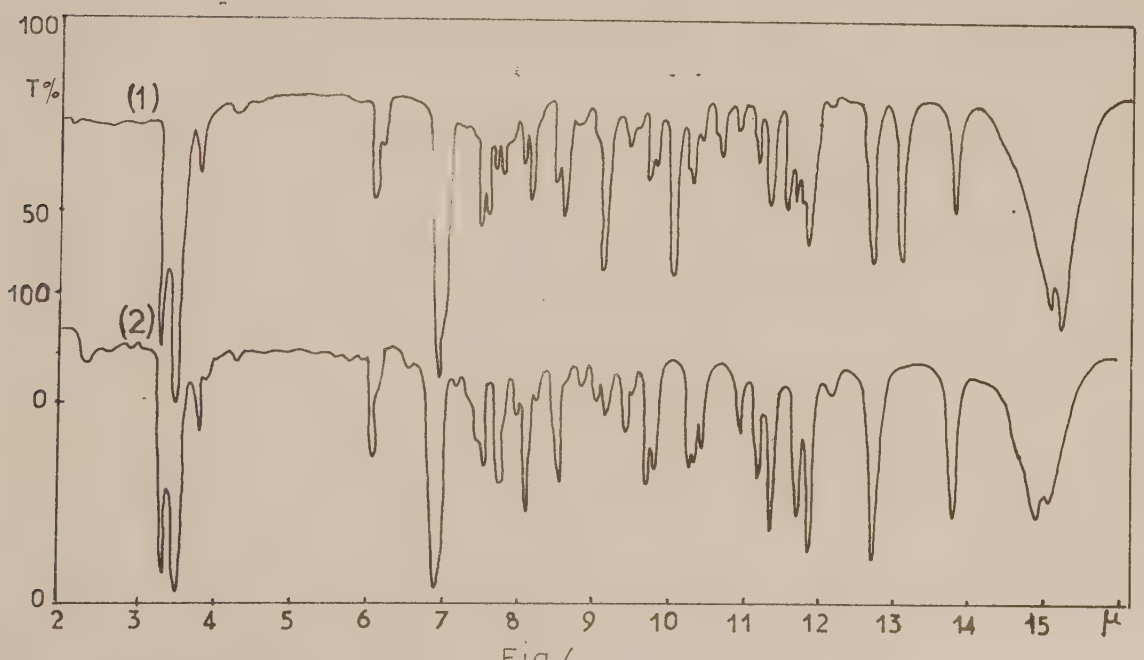
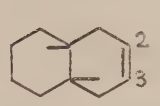
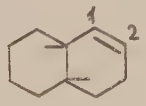
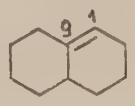
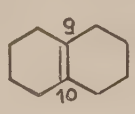


Fig 4

(1) Composé A
(2) Octaline 1-2 trans

D - CONCLUSIONS

Ainsi la spectrographie infra-rouge et l'oxydation permanganique ont permis de constater que le mélange des octalines renfermait les isomères suivants :

	Composé (A) (pic I)	Composé (B) (pic II)	Composé (C) (pic III)
- Octalines :			 

Etant donné la présence ce ces différentes octalines, il semblerait que l'on puisse définir les positions respectives de l'atome de chlore dans les chlorodécalines de départ ; dans la mesure où la déchlorhydratation se fait sans transposition on serait conduit à envisager les chlorodécalines suivantes :

- trans chloro-2-décaline : liée à la présence des trans octalines 2-3 et 1-2.
- trans chloro-1-décaline : dont l'existence peut être liée à la formation de la trans octaline 1-2 et d'octaline 1-9.
- chloro-9-décaline : dont la présence semblerait pouvoir être déduite de la formation d'octaline 9-10 et aussi de l'octaline 1-9.

Toutefois, conclusion surprenante, ce dernier dérivé chloré semblerait, d'après les résultats obtenus avec l'aniline (octaline 9-10 : 45 %), être prédominant dans le mélange des chlorodécalines. Notons, à ce propos, que la formation de chloro-9-décaline par chloration directe de la trans décaline n'avait jamais encore été signalée.

Nous avons observé que chaque déchlorhydratation conduisait à des mélanges d'octalines formées des mêmes isomères, mais dont cependant les proportions respectives n'étaient pas les mêmes dans les deux opérations.

Aussi, en supposant que la réaction de déchlorhydratation n'amène pas de transposition, on arriverait à la conclusion que chaque agent d'élimination ne réagit pas sur les mêmes chlorodécalines du mélange de départ.

Dans ce cas, les chlorodécalines récupérées après chaque opération (à l'aniline et à la potasse) devraient être différentes.

IV - ETUDE DES CHLORODECALINES RECUPEREES

Contrairement à ce que les résultats précédents auraient pu suggérer, on constate que les chlorodécalines récupérées après déchlorhydratation avec de l'aniline ou de la potasse présentent de grandes analogies :

- indices de réfraction de valeurs sensiblement égales :

n_D^{20} 1,4927 (opération à l' aniline)

n_D^{20} 1,4929 (opération à la potasse)

- spectres infra-rouges pratiquement superposables.

Pour compléter ces observations, nous avons effectué,

sur chaque chlorodécaline récupérée, de nouveaux essais de déchlorhydratation par l'aniline et par la potasse afin de comparer les mélanges d'octalines formés.

Nous avons abouti aux résultats suivants :

Elimination par l'aniline

Origine des chlorodécalines (récupérées)	Octalines formées pic I	pic II	pic III
Opération à l'aniline	56	13	31
Opération à la potasse	58	13	29

Nous remarquons que les chlorodécalines n'ayant pas réagi après ce nouveau traitement ont des indices de réfraction voisins :

Opération à l'aniline n_D^{20} 1,4921

Opération à la potasse n_D^{20} 1,4924

et des spectres IR identiques.

Elimination par la potasse

Origine des chlorodécalines (récupérées)	Octalines formées pic I	pic II	pic III
Opération à l'aniline	84	13	3
Opération à la potasse	89	10	1

et des spectres IR identiques.

Ainsi avec chaque agent d'élimination, nous constatons

que les chlorodécalines récupérées donnent naissance aux mêmes octalines dans les mêmes proportions. De plus les chlorodécalines ayant résisté à ce second traitement semblent être identiques.

Nous pouvons donc conclure que, contrairement à ce que nous avions suggéré précédemment, les chlorodécalines récupérées après chaque opération de déchlorhydratation du mélange initial de chlorodécalines sont pratiquement identiques ; et par conséquent les actions, soit de l'aniline, soit de la potasse font intervenir les mêmes chlorodécalines.

V - RESUME ET CONCLUSION

Nous remarquerons tout d'abord que, suivant la nature de l'agent de déchlorhydratation, les pourcentages respectifs des octalines formées varient.

Toutefois, nous pouvons noter que dans les deux types de déchlorhydratation (par l'aniline et par la potasse) le composé (A) (mélange d'octalines 1-2 et 1-3) se forme en forte proportion. Ceci montre la présence de trans chloro-2-décaline, dérivé chloré qui semble constituer une partie relativement importante du mélange.

L'obtention d'octaline 1-2 peut s'interpréter par la présence dans les chlorodécalines d'un atome de chlore soit en position 1, soit en position 2. De même la formation d'octaline 1-9 pourrait être interprétée par la déchlorhydratation de deux types de dérivés chlorés : chloro-1 et chloro-2 décalines.

Enfin, l'existence d'octaline 9-10 posait le problème de savoir si elle provenait nécessairement de la chloro-9 décaline. Différentes observations mettent en doute la présence de fortes proportions de cette chloro-9- décaline dans le mélange

(comparaison de déchlorhydratation à l'aniline et à la potasse (p.21, 31).

Pour expliquer la formation cependant importante d'octaline 9-10 ainsi que les variations des différents pourcentages d'octalines suivant les agents de déchlorhydratation employés, on peut émettre deux types d'hypothèses : ou bien les octalines formées s'isomérisent de façon plus ou moins accentuée dans les conditions de la réaction, ou bien il intervient différents mécanismes dont certains avec transposition.

En ce qui concerne les possibilités d'isomérisation des octalines, nous noterons qu'il a été remarqué (14) que sous l'action de certains agents acides, un mélange de diverses octalines pouvait être transformé en octaline 9-10.

C'est pourquoi, nous avons pensé que, peut-être, le chlorhydrate d'aniline, formé au cours de la déchlorhydratation, ou l'acide oxalique, introduit avant l'entraînement à la vapeur des octalines, pourraient être responsables de l'isomérisation.

Les essais tentés ont prouvé que leur présence n'avait aucune influence sur la nature des octalines.

En effet, nous avons, d'une part traité un mélange d'octalines avec du chlorhydrate d'aniline et de l'aniline dans les proportions théoriques d'une déchlorhydratation normale ; et par ailleurs nous avons effectué une opération de déchlorhydratation sans addition d'acide oxalique.

Dans les deux cas, nous n'avons observé aucun changement en ce qui concerne la nature des octalines étudiées.

Nous avons vérifié également que les solutions de potasse sont sans effet sur ces mélanges d'octalines.

Il apparaît donc ainsi que l'on doive attribuer les différences observées dans les déchlorhydratations, et en

particulier la formation parfois prépondérante d'octaline 9-10 aux mécanismes qui interviennent. Remarquons déjà à ce sujet que l'on peut prévoir que l'élimination d'hydracide à partir de chloro-1-décaline pourra conduire à la formation d'octaline 9-10 s'il intervient un mécanisme par carbocation (mécanisme E_1).

Ultérieurement, nous serons amenés à discuter plus en détail cette question.

Quant à la composition du mélange des chlorodécalines, elle ne peut être établie pour l'instant.

Afin de pouvoir déterminer le comportement, au cours de la déchlorhydratation, de chaque chlorodécaline et de façon aussi à pouvoir, éventuellement, déterminer le pourcentage des différentes chlorodécalines contenues dans le mélange de chloration directe, nous avons été amenés à synthétiser les différentes chlorodécalines isomères à partir des décalols correspondants. Cette étude fera l'objet de la deuxième partie de notre travail.

- D E U X I E M E P A R T I E -

CHLORODECALINES OBTENUES

PAR ACTION DU CHLORURE DE THIONYLE SUR LES TRANS DECALOLS

L'action de différents agents d'halogénation sur les décalols a permis à divers auteurs d'obtenir des chlorodécalines.

Le chlorure de thionyle s'étant révélé dans de nombreux cas particulièrement apte à assurer des rétentions de configuration, nous avons plus particulièrement envisagé cette méthode d'halogénation.

CAUQUIL et INAMURA (15), ainsi que TSATSAS (9) avaient montré que sous l'influence de ce réactif, les décalols-2 conduisent aux chloro-décalines correspondantes.

D'autre part, DAUBEN et ses collaborateurs (16) avaient aussi utilisé ce réactif pour préparer de la trans chloro-1 décaline à partir de trans chloro-1 décalol.

Comme nous avions besoin pour notre travail des diverses trans chlorodécalines nous avons étudié l'action du chlorure de thionyle sur les différents trans décalols isomères (OH en positions : 9, 1 axial, 1 équatorial, 2 axial et 2 équatorial).

Ceci nous a obligé tout d'abord à isoler chacun de ces décalols isomères ; ceci fera l'objet du Premier Chapitre.

Ensuite, chacun de ces décalols a été soumis, ainsi que nous le verrons au Chapitre II, à l'action du chlorure de thionyle et les chlorodécalines formées ont été étudiées par divers moyens d'investigation (déchlorhydratation, chromatographie en phase gazeuse, spectrographies infra-rouge et R.M.N.).

Les résultats observés ont mis en évidence que les chlorodécalines obtenues sont, d'une façon générale, des mélanges ; il a même été possible, nous semble t-il, de préciser certaines caractéristiques de chacune des chlorodécalines isomères.

- CHAPITRE PREMIER -

TRANS DECALOLS ISOMERES

I - OBTENTION DES TRANS DECALOLS-1 AXIAL ET EQUATORIAL

La méthode la plus généralement employée pour l'obtention des trans décalols-1 consiste à utiliser le naphtol-1 comme matière première.

LEROUX (17), pour la première fois, effectuait l'hydrogénation du naphtol-1, et isolait un décalol-1, F = 63°. Par la suite HUCKEL (18), (19), avec ses collaborateurs, montrait que, conformément à la théorie, l'hydrogénation du naphtol-1 conduit à un mélange de quatre décalols-1 qu'il réussissait à séparer par l'intermédiaire de dérivés cristallisés.

Plus récemment, MORITANI et ses collaborateurs (20) ont mis au point une méthode différente de celle de HUCKEL qui permet d'obtenir, avec un meilleur rendement les deux trans décalols-1.

Nous avons donc utilisé cette dernière méthode qui consiste à oxyder en décalones-1 le mélange de décalols-1 obtenu par hydrogénation du naphtol-1. Ensuite, le mélange des décalones cis et trans conduit, par isomérisation, à la trans décalone-1 pure. Enfin, par réduction de cette trans décalone-1, on obtient des mélanges de trans décalols-1 à partir desquels on isole chaque isomère.

A - HYDROGENATION DU NAPHTOL-1

Nous venons de voir que LEROUX (17) et HUCKEL (18) ont été les premiers à effectuer l'hydrogénation du naphtol-1.

Par la suite, PALFRAY (21), en enregistrant au cours de l'opération simultanément la température et la pression, arrivait à déterminer exactement le seuil inférieur de la température d'hydrogénation, la vitesse à chaque instant et les meilleures conditions de la réaction. L'hydrogénation effectuée en l'absence de solvant faisait intervenir une hydrogénolyse en quantité relativement importante, tandis que l'emploi d'alcool à 95° permettait de la diminuer nettement.

Beaucoup plus récemment, HUCKEL et MAUCHER (22) ont entrepris une étude sur les différents mélanges de décalols-1 obtenus en fonction de la température et de la proportion de catalyseur. De manière à réduire l'hydrogénolyse ces auteurs opèrent en présence de méthanol ; ils constatent qu'à des températures supérieures à 100° (100-200°) la déshydratation est plus importante qu'à basse température, mais le mélange de décalols isolé est plus riche en forme trans.

Nous avons utilisé ce dernier mode opératoire pour effectuer l'hydrogénation du naphtol-1.

1°) Mode opératoire

On introduit, en opérant sous atmosphère d'anhydride carbonique, dans un autoclave équipé d'appareils de contrôle de température et de pression :

naphtol-1 : 300 g

nickel de Raney : 20 g
méthanol absolu : 60 cc.

On remplace le CO_2 par de l'hydrogène sous une pression de 130 kg/cm^2.

L'absorption commence vers 65° et le premier stade de la réaction, qui correspond à la formation des tétralols, comme l'a observé PALFRAY (21), s'achève vers 130° au bout de 2 heures environ. L'hydrogénation des tétralols en décalols nécessite 5 heures supplémentaires, et encore faut-il élever la température jusqu'à 200° pour obtenir une hydrogénation totale.

Après les opérations d'extraction habituelles, au moyen d'éther, des produits de la réaction, on isole finalement :

p = 28 mm Hg

1	84-86°	m = 90 g
2	86-130°	m = 3 g
3	130-135°	m = 177 g

La fraction 1 consiste en un mélange de décalines, comme le montre son spectre infra-rouge, tandis que la fraction 3 correspond aux décalols-1 qui se forment avec un rendement de 55 % ; ce résultat est conforme à ceux mentionnés par les auteurs cités.

2°) Analyse chromatographique des décalols-1

HUCKEL et MAUCHER (22) ont réalisé la séparation des quatre décalols-1 obtenus par hydrogénation du naphtol-1 en effectuant des chromatographies gazeuses au moyen de colonnes dont la phase stationnaire était du "Carbowax 1500".

Ces auteurs obtenaient ainsi quatre pics dont les attributions par ordre de sortie sont les suivantes :

- 1er pic : trans décalol-1 axial (F = 49°)
- 2e pic : trans décalol-1 équatorial (F = 63°)
- 3e pic : cis décalol-1 axial (F = 55°)
- 4e pic : cis décalol-1 équatorial (F = 93°)

De façon à pouvoir vérifier par la suite la pureté des trans décalols-1 que nous serions amenés à préparer, nous avons reproduit les résultats mentionnés par HUCKEL et MAUCHER.

Après avoir essayé des supports chromatographiques, tels que célites et chromosorbs, et différentes teneurs en phase stationnaire de "Carbowax 1500", nous avons constaté que les meilleurs fractionnements réalisés avec un appareil "GRIFFIN and GEORGE V.P.C. Mark II B" faisaient intervenir des colonnes constituées de chromosorb "35-80 mesh" imprégné de "Carbowax 1500" (10 %).

Dans de telles conditions, nous avons retrouvé, comme le mentionnent les auteurs précédents, quatre pics bien séparés correspondant aux quatre décalols-1.

B - OBTENTION DE LA TRANS DECALONE-1

1°) Oxydation des décalols-1

Les décalols-1 donnent très facilement les décalones-1 correspondantes par oxydation chromique.

LEROUX (17), le premier, oxydait le trans décalol-1 au moyen d'anhydride chromique en milieu acétique, réactif qu'ont employé, par la suite, de nombreux auteurs, tels que

HUCKEL (19), BIQUARD (23), COPE (12), MORITANI. Par ailleurs, le bichromate de potassium en milieu sulfurique est utilisé par DAUBEN et ses collaborateurs (24).

Pour notre part, l'anhydride chromique en milieu acétique comme agent d'oxydation nous a donné des résultats très satisfaisants.

Mode opératoire

Le mélange des décalols-1 (160 g = 1,05 M) dilué dans 80 cc. d'acide acétique est introduit dans un ballon de Grignard de 1000 cc. muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome. Tandis que la solution est vigoureusement agitée, on verse lentement par l'ampoule à brome 98 g d'anhydride chromique dissous dans le minimum d'eau et 45 cc. d'acide acétique. La réaction est assez vive ; le milieu s'échauffe rapidement et devient de plus en plus visqueux. En fin d'addition, on continue l'agitation jusqu'à ce que le contenu du ballon revienne à la température ambiante ; il est dilué par trois fois son volume d'eau. Puis on extrait la couche organique à l'éther. La solution éthérée est lavée d'abord avec une solution de soude à 10 %, ensuite avec de l'eau jusqu'à neutralité ; elle est enfin séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après élimination de l'éther, on obtient à la distillation 137,5 g de décalones-1 :

E_{28} 123-126° ; Rdt 89 %.

Le spectre infra-rouge du produit présente une bande très intense aux environs de 1700 cm^{-1} caractéristique de la liaison C = O ; on note par ailleurs, la disparition complète des décalols (absence de la bande attribuable au vibrateur C-OH dans la région des 3500 cm^{-1}).

L'analyse chromatographique sur colonnes de "Carbowax 1500" donne deux pics qui ne peuvent correspondre qu'à la trans et la cis décalone-1.

2°) Passage du mélange des décalones-1 à la trans décalone-1 pure

A partir de trans décalol-1, LEROUX (17) et (25) fut le premier à isoler la trans décalone-1 sous la forme d'un solide blanc F = 32°. Pour leur part, HUCKEL et BRINKMANN (26), en distillant de la cis décalone-1 pendant plusieurs mois à la pression atmosphérique, obtenaient de la trans décalone-1. Mais par la suite, ce résultat était infirmé par BIQUARD ( ) ( ) qui trouvait que la cis décalone-1 restait inchangée après le traitement signalé par HUCKEL et BRINKMANN (26). Par contre, BIQUARD arrivait à effectuer la conversion de la structure cis en structure trans par chauffage de la cis décalone-1 pendant plusieurs heures avec une solution alcoolique de soude aqueuse ; cet auteur terminait l'opération en traitant les produits réactionnels par de l'anhydride chromique en milieu acétique ; il obtint de la trans décalone-1 pure.

Plus récemment, COPE (12) utilise une méthode d'isomérisation, un peu différente, qui donne d'excellents résultats. La décalone obtenue à partir d'un mélange de décalols-1 est chauffée au reflux avec une solution de méthylate de sodium dans le méthanol absolu ; ce traitement donne ainsi la trans décalone-1 pure.

En utilisant la méthode de COPE, nous avons obtenu ainsi la trans décalone-1 pure.

Mode opératoire

Dans un ballon de Grignard de 1 litre muni d'un agita-

teur et d'un réfrigérant à reflux relié à son extrémité supérieure à une soupape à mercure, on verse 240 cc de méthanol absolu, puis on introduit, par petits morceaux, 6,3 g de sodium. Quand tout le sodium a réagi on ajoute 42 g (0,28 M) du mélange des décalones-1, et on chauffe au reflux du méthanol pendant plusieurs heures. Après refroidissement, le contenu du ballon est versé dans une ampoule à décanter et dilué avec environ un litre d'eau. La décalone est extraite à l'éther ; la couche organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après élimination du solvant,on recueille 38 g de trans décalone-1 :

E_{26} 121-122° ; Rdt 90,5 %.

Le produit se prend en masse à froid, et donne des cristaux qui fondent à 32°.

L'analyse chromatographique (sur "Carbowax 1500") de la trans décalone-1 donne un seul pic qui sort au même endroit que le premier pic du mélange des décalones-1. Cela permet de faire une attribution pour les pics que l'on observait avec ce mélange.

Notons, enfin, qu'avec de l'Apiezon L nous n'avons pas pu séparer la trans décalone-1 de l'isomère cis, contrairement à ce que nous observerons pour les décalones-2.

C - TRANS DECALOLS-1 AXIAL ET EQUATORIAL

En partant d'un mélange de décalols-1, HUCKEL (19), avec ses collaborateurs, réussit à isoler deux trans décalols-1 qui avaient des points de fusion bien distincts, l'un de 49°, et l'autre de 62-3°.

HUCKEL (28) avait remarqué antérieurement que la réduction de la trans décalone-1 au moyen de sodium dans l'alcool ou l'hydrogénation en présence de noir de platine ne conduisait pas à un trans décalol-1 pur, mais à des mélanges des deux isomères géométriques possibles.

Par réduction de la trans décalone-1 au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium, MORITANI et ses collaborateurs (20),obtiennent surtout le décalol équatorial, (F=62°), tandis que l'hydrogénation au noir de platine favorise la formation du décalol axial, (F = 49°).

Dans un travail récent que nous avons déjà signalé, HUCKEL et MAUCHER (22) notent des résultats analogues à ceux de MORITANI, et grâce à la chromatographie en phase gazeuse évaluent les proportions des deux trans décalols-1 isomères obtenus, soit avec l'hydrure de lithium et d'aluminium, soit avec le platine d'ADAMS.

Nous avons utilisé également ces deux méthodes pour passer de la trans décalone-1 aux trans décalols-1, et chaque isomère a été séparé par l'intermédiaire de dérivés cristallisés selon le mode opératoire mis au point par HUCKEL (19).

1°) Composition de mélanges de trans décalols-1 obtenus par réduction de la trans décalone-1

a) Hydrogénation au platine

Le catalyseur a été préparé selon le procédé d'ADAMS (29). On opère à la pression atmosph rique et à la température ordinaire.

Dans un réacteur maintenu en atmosphère d'hydrogène et en agitation constante, 84 g (0,55 M) de trans décalone-1, additionnés de 250 cc d'acide acétique, de 1,68 g d'oxyde de platine et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, absorbent en 6 heures la quantité théorique d'hydrogène.

A la fin de l'opération, le platine est filtré sur filtre sans cendre, lavé aux solvants et à l'eau. Le produit est extrait à l'éther ; la solution obtenue est traitée par une solution de carbonate de sodium à 10 %.

Comme il s'est formé au cours de la réaction de l'acétate de décalyle correspondant (22), on agite la solution éthérée en présence d'une solution de méthanol aqueux et de soude à 10 % (ceci suffit à saponifier, dans le cas présent, l'ester formé) ; la couche éthérée est ensuite lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir éliminé l'éther par distillation on recueille 79 g de trans décalol-1

E_{26} 125-126° ; Rdt 92,8 %.

L'analyse chromatographique donne deux pics, dont les intensités sont dans le rapport 80/20. Selon les résultats de HUCKEL (22), le premier pic correspond au trans décalol-1 axial (F = 49°) qui se forme principalement, et le second est attribuable à l'isomère équatorial (F = 62-3°).

b) Réduction par $LiAlH_4$

Dans un ballon de Grignard muni d'une agitation, d'un réfrigérant à reflux relié à des colonnes desséchantes, et d'une ampoule à brome, on introduit 40 g d'hydrure de lithium et d'aluminium et 300 cc d'éther anhydre. On chauffe légèrement tout en agitant de façon à homogénéiser le milieu. Puis par l'ampoule à brome on laisse tomber, goutte à goutte, 78 g (0,51 M) de

trans décalone-1 diluée dans 100 cc d'éther d'anhydre. En fin d'addition on chauffe pendant une demi-heure au reflux de l'éther. Le ballon est ensuite fortement refroidi et on effectue l'hydrolyse avec de l'eau glacée contenant 10 % d'acide sulfurique. Les alcools sont extraits à l'éther.

A la distillation on obtient 73 g d'un produit qui se prend rapidement en une masse pâteuse :

E_{21} 125-126° ; Rdt 92,5 %.

L'analyse chromatographique donne deux pics d'intensités relatives 25/75 (teneurs à peu près l'inverse de celles qui ont été observées dans l'opération précédente).

2°) Séparation des trans décalols-1 de structures axiale et équatoriale

La méthode de HUCKEL consiste à purifier ces alcools en fractionnant certains de leurs esters tels que phtalates et succinates.

En effet, HUCKEL observait que le phtalate du décalol équatorial (F = 62-3°) est très peu soluble dans l'éther de pétrole, même à chaud, tandis que le phtalate du décalol axial (F = 49°) se solubilise beaucoup plus facilement, mais en entraînant avec lui une petite quantité du premier. On peut donc isoler, à l'état pur, par cette méthode, le phtalate du décalol équatorial.

Par contre, il ne sera pas possible de purifier complètement le phtalate du décalol axial. Pour obtenir un dérivé caractéristique à l'état pur du décalol axial, HUCKEL a préconisé l'emploi des succinates.

Pour terminer, la saponification de l'un ou l'autre ester (phtalate et succinate) permettra de libérer l'alcool correspondant.

a) Obtention du trans décalol-1 équatorial

Les alcools obtenus au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium forment un mélange riche en alcool équatorial (F = 62-3°). Ils nous serviront donc de matière première pour obtenir de ce décalol, F = 62-3° pur.

d) Préparation des phtalates

Nous avons suivi le mode opératoire qu'a utilisé TSATSAS (9) pour la préparation des phtalates des décalols-2.

64 g du mélange des décalols obtenu au moyen de $LiAlH_4$ et 64 g d'anhydride phtalique sont chauffés en présence de 50 g de pyridine dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, au moyen d'un bain d'huile porté à la température de 180°. Après 15 heures de chauffage, on laisse refroidir et reprend par l'éther. La pyridine est éliminée au moyen d'une solution étendue d'acide chlorhydrique. La solution éthérée est ensuite lavée à l'eau jusqu'à neutralité, puis traitée par une solution de soude à 20 % pour transformer le phtalate acide en phtalate neutre qui se dissout dans la solution aqueuse.

De la solution éthérée on isole 3,4 g de décalols n'ayant pas réagi.

La solution alcaline est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique étendu (1/5) ; le phtalate acide ainsi libéré se sépare et se prend en masse ; on l'extrait à l'éther. La solution est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium.

L'élimination de l'éther donne 121 g d'un solide jaunâtre qui commence à fondre à 145°.

β) Séparation des phtalates

Les phtalates sont extraits dans un appareil Kuma-Gawa, avec de l'éther de pétrole (E : 50-70°). Chaque opération permet de traiter environ 50 g de produit.

On maintient une distillation lente de manière à éviter de dissoudre une trop grande quantité du phtalate du décalol F = 62-3°.

Le phtalate solide qui reste dans la capsule en fin d'extraction est une poudre blanche qui a un point de fusion de 169-170°. HUCKEL (19) obtient pour le même phtalate un point de fusion de 168° ; il correspond au décalol équatorial (F = 62-3°).

L'éther de pétrole laisse déposer après refroidissement, un solide qui fond entre 114 et 118°. Il s'agit d'un mélange, où prédomine le phtalate le plus soluble, c'est-à-dire le phtalate du décalol axial.

Pour 120 g de phtalates bruts traités, nous avons séparé 84 g de phtalate non solubilisé, F = 169-170°, et 30 g de produits solubilisés, F = 114-118°.

γ) Trans décalol-1 équatorial

On effectue la saponification dans un ballon muni d'un système à entraînement à la vapeur d'eau.

A 84 g du phtalate pur, F = 169-170°, est ajoutée une solution de 30 g de soude dans 100cc d'eau. On chauffe jusqu'à l'apparition d'une couche huileuse. L'alcool régénéré est alors entraîné à la vapeur d'eau ; le distillat est ensuite extrait à l'éther. Le résidu obtenu, après élimination de l'éther, donne à la distillation 37 g d'un alcool :

E_{30} 130-131° ; Rdt 88 % ,

qui se solidifie immédiatement, F = 62-3°.

La chromatographie en phase gazeuse (sur du "Carbowax 1500") révèle un seul pic, qui correspond au deuxième pic du mélange des trans décalols-1 de départ, injecté dans les mêmes conditions ; ce résultat est identique à celui obtenu par HUCKEL et MAUCHER (22). Il s'agit du trans décalol-1 équatorial.

b) Obtention du trans décalol-1 axial

L'hydrogénation au platine de la trans décalone-1 donne un mélange riche en décalol, F = 49°, dont le phtalate est soluble dans l'éther de pétrole à chaud.

α) Préparation des phtalates

Nous avons opéré de la même manière que pour les décalols obtenus par réduction au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium.

Nous sommes partis de 77 g du mélange des décalols, obtenus par hydrogénation avec du platine d'ADAMS. Nous avons ajouté 77 g d'anhydride phtalique et 60 g de pyridine et nous avons finalement obtenu 133 g d'un produit huileux. Le phtalate abandonné pendant plusieurs jours, dans un réfrigérateur,

(t = 3-4°), finit par se prendre en masse.

Par ailleurs, on récupère 3,6 g de décalol qui n'a pas réagi.

β) Séparation des phtalates

Pour éviter une solubilisation trop importante du phtalate F = 169-170°, nous avons utilisé de l'éther de pétrole (fraction 30-50°), en conduisant très lentement la distillation du solvant dans un appareil de Kuma-Gawa.

A la fin d'une opération où étaient traités 27 g de phtalates bruts, nous avons récupéré 4 g de phtalate non solubilisé, F = 169°, et extrait 22 g de phtalates solubilisés, F = 121-123°.

HUCKEL (19) annonçait, pour le phtalate du décalol F = 49° un point de fusion de 121°.

) Saponification du phtalate F = 121-123°

La saponification de 62 g de phtalate, F = 121-123°, par une solution de 25 g de soude dans 100 cc d'eau, conduit à 29 g d'alcool qui distille à 127-128° sous 30 mm de mercure ; Rdt 93,5 %.

Abandonné au réfrigérateur, le produit se prend en masse et fond entre 33 et 37° ; son analyse chromatographique montre la présence d'environ 10 % du décalol équatorial (F = 62-3°). Ce résultat est conforme aux travaux de HUCKEL (19) qui n'a pu isoler à partir du mélange des deux décalols isomères le phtalate pur du décalol axial (F = 49°).

Aussi il transformait cet alcool impur en succinate, et par cristallisations fractionnées dans de l'éther il séparait le succinate du décalol axial (F = 49°) car celui-ci est beaucoup moins soluble dans ce solvant que le succinate du décalol équatorial (F = 62-3°).

δ) Formation de succinates

Afin d'isoler le décalol, F = 49°, pur, nous avons donc transformé le mélange d'alcools, F = 33-37°, en succinates correspondants.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, 29 g du mélange de décalols, F = 33-37°, 20 g d'anhydride succinique et 10 g de pyridine sont chauffés à léger reflux pendant 15 heures. Après refroidissement, le produit est traité de la même manière que dans le cas des phtalates, c'est-à-dire lavage avec une solution étendue d'acide chlorhydrique pour éliminer la pyridine, puis action d'une solution de soude, enfin régénération du succinate acide par l'acide chlorhydrique, et finalement extraction à l'éther. La solution éthérée est lavée jusqu'à neutralité, puis séchée sur sulfate de sodium.

Puis, en vue d'effectuer une première purification, la solution éthérée des succinates est maintenue en ébullition en présence de noir de carbone.

Par une série de cristallisations fractionnées dans l'éther on arrive à isoler 15 g d'un succinate ayant un point de fusion de 106-107°.

HUCKEL (19) trouvait pour le succinate du trans décalol-1 axial (F = 49°) un point de fusion de 107° ; le succinate du trans décalol-1 équatorial (F = 62-3°) fond à 85°.

ε) Trans décalol-1 axial

La saponification du succinate, F = 106-107° par une solution de soude à 30 % donne finalement 9 g de trans décalol-1 axial (E_{29} 128-129°), qui cristallise spontanément et fond à 49°.

En chromatographie en phase gazeuse, dans les conditions déjà précisées, on obtient un seul pic qui correspond au premier pic du mélange des décalols initiaux injectés dans les mêmes conditions. Il s'agit du trans décalol-1 axial.

II - OBTENTION DES TRANS DECALOLS-2 AXIAL et EQUATORIAL -

Le naphtol-2 est la matière première la plus généralement employée pour l'obtention des décalols-2.

A notre connaissance, c'est LEROUX (30) qui, le premier, isola du produit de l'hydrogénation du naphtol-2, un trans décalol-2 ayant un point de fusion de 75°.

En hydrogénant en présence de noir de platine la trans décalone-2 préparée à partir du trans décalol-2, F = 75°, signalé par LEROUX (30), HUCKEL (31) obtenait deux trans décalols-2, l'un F = 75°, l'isomère déjà cité, et un second isomère F = 53°. Par ailleurs, de façon analogue, il isolait les deux cis décalols-2 isomères de point de fusion 18° et 105° (31). Enfin, l'hydrogénation du naphtol-2 conduisait à un mélange de décalols d'où il extrayait les quatre isomères précédents par des séries de cristallisations fractionnées judicieusement choisies.

Ce dernier mode opératoire constituait donc un moyen d'obtention des divers décalols-2, et permettait en particulier d'accéder aux trans décalols-2.

Deux inconvénients majeurs à cette méthode sont à signaler : l'hydrogénation du naphtol-2 conduit à de faibles quantités de trans décalols-2, et, d'autre part, la séparation des alcools est très longue, car elle fait intervenir de délicates cristallisations fractionnées de plusieurs dérivés caractéristiques (phtalates, paranitrobenzoates, paraaminobenzoates).

Récemment PRELOG et SMITH (32) ont montré qu'on pouvait simplifier le mode d'accès à ces trans décalols-2. Ces auteurs séparent la structure trans décahydronaphtalénique de la structure cis au niveau des décalones par chromatographie préparative en phase gazeuse. C'est ainsi que le mélange des quatre décalols-2 obtenu par hydrogénation du naphtol-2 est oxydé en décalones cis et trans correspondantes qui sont ensuite séparées par chromatographie préparative sur des colonnes contenant comme phase stationnaire de l'Apiezon L..

Nous nous sommes inspirés de la méthode préconisée par PRELOG et SMITH. Toutefois nous remarquerons que, contrairement à ces auteurs qui n'avaient besoin pour leurs travaux que de peu de matière première, dans notre cas, nous étions amenés à préparer des quantités assez importantes des deux trans décalols-2 isomères.

C'est pourquoi nous avons trouvé plus rentable d'effectuer des enrichissements par distillations fractionnées au stade des décalols de façon à avoir ultérieurement pour les décalones des fractions contenant des proportions déjà importantes d'isomère trans. La trans décalone-2 pure était isolée ensuite par chromatographie préparative. La réduction de cette cétone conduisait à des mélanges des deux trans décalols-2 en proportions différentes suivant la méthode choisie ; à partir de ces mélanges, chaque décalol était finalement isolé par l'intermédiaire de son phtalate.

A - HYDROGENATION DU NAPHTOL-2

L'hydrogénation du naphtol-2 se fait de la même manière que l'hydrogénation du naphtol-1, LEROUX (32), HUCKEL, (31), c'est-à-dire en autoclave, à température élevée et sous forte pression, d'hydrogène le catalyseur généralement employé étant le nickel de Raney.

Notons, ainsi que l'a fait observer PALFRAY (21), que l'hydrogénation du naphtol-2, conduit aux décalols-2 correspondants avec des rendements supérieurs à ceux que l'on obtenait en décalols-1 par hydrogénation du naphtol-1.

Beaucoup plus récemment, PRELOG et SMITH (32) ont employé le nickel de Raney en présence d'eau (ce qui permet une manipulation plus facile du catalyseur) ; ils ont encore obtenu des rendements en décalols-2 analogues à ceux qu'avait observés PALFRAY.

C'est finalement ce dernier mode opératoire que nous avons retenu pour effectuer l'hydrogénation du naphtol-2.

1°) Mode opératoire

L'opération est réalisée dans un autoclave avec :

Naphtol-2	: 200 g
Nickel Raney	: 15 g
Eau distillée	: 100 cc
Hydrogène	: 130 Kg/cm^2 (pression initiale).

La réaction démarre rapidement, et la première phase, qui conduit aux tétralols (21), s'achève au bout d'une heure, la température étant alors de 130°. On poursuit le chauffage progressivement jusqu'à une température de 200°, que l'on maintient environ une heure ; la deuxième phase nécessite trois heures.

Après les opérations d'extraction, on isole finalement :

p = 7 mm Hg

1	49-50°	m = 39 g
2	50-89°	m = 2 g
3	89-97°	m = 158 g

La fraction 3 correspond aux décalols-2 qui se forment avec un rendement de 74%. C'est un liquide très visqueux qui, abandonné pendant quelques jours au réfrigérateur, cristallise en partie.

On sépare par essorage 80 g d'un solide blanc, qui commence à fondre à 85°. Ce solide est lavé avec de l'éther de pétrole, et on obtient finalement un produit ayant un point de fusion de 105°. Il s'agit de cis décalol-2 équatorial, isomère qui se forme toujours en très forte proportion dans l'hydrogénation du naphtol-2 (HUCKEL (31)).

2°) Analyse chromatographique des décalols-2

Nous avons obtenu précédemment une séparation chromatographique des autresdécalols-1 isomères sur des colonnes constituées par du "Carbowax 1500" déposé sur "chromosorb".

C'est pourquoi, nous avons effectué des essais avec le mélange des décalols-2 au moyen du même appareil GRIFFIN and GEORGE. Mais cette fois, nous n'avons observé que trois pics (Fig.1, p 67), au lieu des quatre pics normalement attendus pour les quatre décalols-2 isomères formés au cours de l'hydrogénation du naphtol-2.

Notons dès à présent que le cis décalol-2 équatorial (F = 105°), dont nous venons de parler, donne un chromatogramme (Fig.2, p 67), qui ne comporte qu'un seul pic situé au même endroit que le dernier des trois pics obtenus avec le mélange des décalols-2.

Nous indiquerons, après l'étude de la réduction des décalones-2, comment nous avons pu résoudre le problème d'attribution des trois pics correspondant aux quatre décalols possibles.

B - OBTENTION DES DECALONES-2

Le passage des décalols-2 aux décalones correspondantes s'effectue généralement par oxydation chromique.

LEROUX (30), le premier, oxydait le trans décalol-2, F = 75°, par de l'anhydride chromique en milieu acétique, réactif employé, par la suite, par de nombreux auteurs. Quant à RUZICKA et ses collaborateurs (33), ils utilisaient un mélange d'anhydride chromique et d'acide sulfurique.

Pour notre part, nous avons suivi un mode opératoire, décrit dans la thèse de TSATSAS -(9)- dérivé de celui de LEROUX et que nous avons déjà utilisé pour l'oxydation des décalols-1.

1°) Oxydation des décalols-2 en décalones-2

40 g (0,26 M) du mélange des décalols liquides (c'est-à-dire le filtrat obtenu après essorage des cristaux de cis décalol-2 équatorial (F = 105°) qui avaient pu précipiter), dilués dans 20 cc d'acide acétique sont traités par 20 g d'anhydride chromique dissous dans le minimum d'eau et 20 cc d'acide acétique.

On obtient finalement 35 g de décalones-2 :
E_{21} 119-124° ; Rdt 89 %.

Le spectre infra-rouge du produit présente une bande très intense aux environs de 1700 cm^{-1} caractéristique de la liaison C = O. Par contre, l'absence de la bande attribuable au vibrateur C-OH (vers 3500 cm^{-1}) confirme la disparition des décalols.

2°) Analyse chromatographique des décalones-2

PRELOG et SMITH (32) ont réalisé, comme nous l'avons déjà noté, la séparation des décalones-2 de structure cis et trans par chromatographie gazeuse au moyen de colonnes dont la phase stationnaire était de l'Apiezon L"; mais ils n'ont pas précisé les temps de rétentions chromatographiques de ces deux isomères. Aussi nous avons cherché à reproduire les résultats annoncés par ces deux auteurs de façon à déterminer les ordres de sortie des deux décalones sur le chromatogramme.

Les analyses ont été effectuées avec l'appareil GRIFFIN and GEORGE dont nous disposions, équipé de colonnes d'"Apiezon L"déposé sur de la célite "60-80 mesh". Le mélange des décalones-2 a donné deux pics nettement séparés dont les intensités sont dans le rapport 30/70 (Fig. 1, p 61).

Comme l'hydrogénation du naphtol-2 conduit en majeure partie à du cis décalol-2 équatorial (F = 105°), malgré l'élimination par essorage d'unepartie, cristallisée, de cet isomère, le mélange des décalones risque de comporter encore une prépondérance de l'isomère cis. On pourrait supposer dès lors que le second pic correspond à la cis décalone-2 ; hypothèse qui semblerait en accord avec les résultats chromatographiques que nous avons déjà observés dans le cas des dérivés décahydronaphtaléniquestels que trans et cis décalines, trans et cis décalols-1, où les dérivés de structure trans ont des temps de rétention plus faibles que les dérivés de structure cis correspondants.

Mais, de manière à faire une attribution plus sûre, il était indispensable de préparer l'une des deux cétones pure , en l'occurence la cis décalone-2, qui est la plus facile

CHROMATOGRAMMES

des DECALONES-2

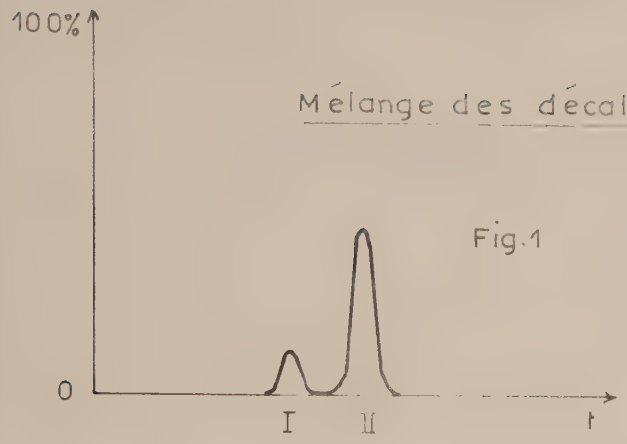


Fig.1

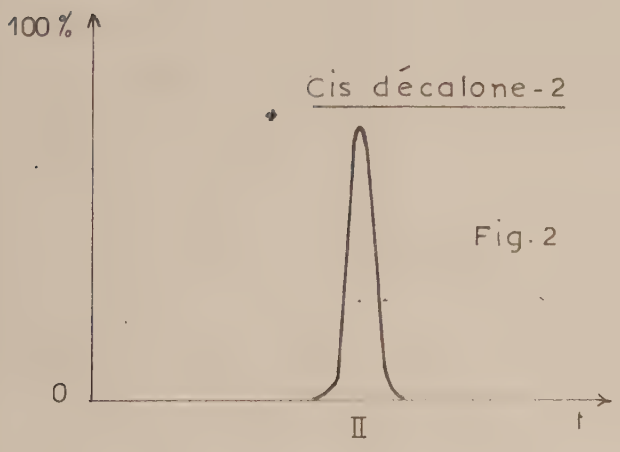


Fig.2

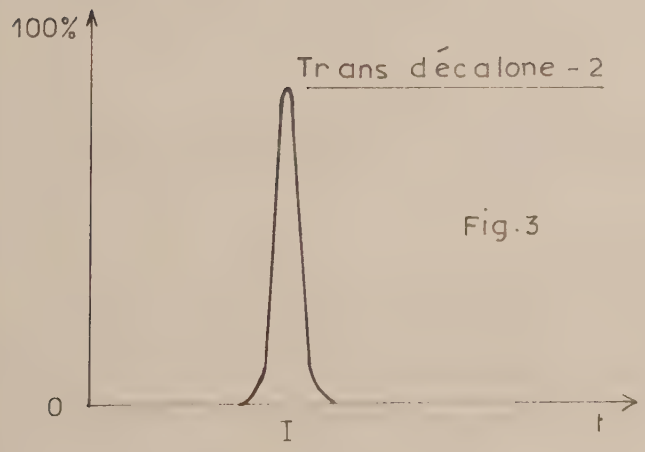


Fig.3

Appareil :

GRIFFIN GEORGE VPC Mark II B

Colonnes :

Apiezon L (20%) Celite 60-80 mesh

Gaz vecteur : N_2

T 188°

P { entrée 582 mm Hg ; sortie 455 mm Hg

débit 0,6 l/h

à obtenir étant donné que nous avons déjà séparé à l'état pur (p. 58) le cis décalol-2 équatorial (F = 105°).

3°) Oxydation du cis décalol-2 équatorial (F = 105°) en décalone-2

Le cis décalol-2 (F = 105°) a été oxydé de la même manière que le mélange des décalols.

La cis décalone-2 formée a été ensuite purifiée par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique (9). A cet effet, 14 g de cétone étaient fortement agités pendant une heure avec 75 cc d'une solution concentrée de bisulfite de sodium (densité = 1,24). Le solide obtenu était lavé dans de l'alcool bouillant, puis essoré et enfin séché. La saponification par une solution de soude, à 30 %, prise en excès, suivie d'un entraînement à la vapeur d'eau, a régénéré la cis décalone-2 :

E_{23} 128-130° ; n_D^{20} = 1,4928

Pour l'indice de réfraction, HUCKEL (31) donne :

n_D^{19} = 1, 4922

et LINSTEAD (34) indique :

n_D^{20} = 1, 4935.

4°) Analyse chromatographique de la cis décalone-2

L'étude par chromatographie de la cis décalone-2 a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le mélange des décalones-2. Nous avons observé, cette fois, un seul pic qui sort exactement au même endroit que le deuxième pic du

mélange des décalones-2 (Fig. 2, p 61).

Nous pouvons donc attribuer dans le cas du mélange le premier pic à la trans décalone, ainsi que nous l'avions supposé.

C - SEPARATION DES DECALONES-2

1°) Séparation en chromatographie préparative

Nous avons réalisé la séparation des décalones-2 en chromatographie préparative avec un appareil "Megachrom" équipé de colonnes d'"Apiezon L".

Nous avons isolé ainsi la trans décalone-2 dont nous avons vérifié la pureté en chromatographie analytique.

Nous avons trouvé un indice de réfraction identique à l'indice mentionné par HUCKEL (31), c'est-à-dire $n_D^{20} = 1,4822$.

L'obtention de trans décalone-2 dans ces conditions présente des inconvénients majeurs. Etant donné que le mélange traité ne contient que 30 % environ de dérivé de structure trans, pour qu'elle soit efficace, la séparation impose des pertes importantes de produits. De plus, les temps de rétention des deux isomères sont assez longs (de l'ordre de 20 minutes).

C'est pourquoi l'appareil ne donnera de bons rendements en séparation qu'avec des mélanges de décalones riches en isomère trans.

2°) Séparation par distillation

Pour faciliter la séparation chromatographique, nous avons essayé d'enrichir d'abord en isomère trans le mélange des décalones.

Une première tentative a consisté à effectuer un simple enrichissement à partir du mélange des décalones précédent. Nous avons même réussi à isoler la trans décalone-2 au moyen d'une colonne à bande tournante, bien que le mélange des décalones distille dans un intervalle de température relativement faible (119-124°, sous 21 mm de mercure).

Notons que HUCKEL (31) donne pour les deux cétones isomères les points d'ébullition suivants :

- trans décalone-2 : E_{755} 241° ;
- cis décalone-2 : E_{755} 247° .

Nous avons, tout d'abord, fractionné le mélange des décalones (trans-cis : 30/70) au moyen d'une première colonne à bande tournante d'efficacité moyenne (environ 15 plateaux théoriques). Ensuite, les fractions enrichies, (trans-cis : 55/45) ont été distillées à nouveau avec une colonne à bande tournante plus efficace (environ 30 plateaux théoriques). C'est ainsi que nous avons isolé, en début de distillation, un produit qui, en chromatographie analytique dans les conditions précédemment mentionnées, donnait un seul pic correspondant à la trans décalone-2. En fin de fractionnement, nous avons obtenu la cis décalone-2.

Les caractéristiques trouvées pour les deux isomères sont les suivantes :

	E_{23}	n_D^{20}
trans décalone-2	124-125°	1,4822-4
cis décalone-2	128-130°	1,4928.

En conclusion nous noterons que le faible écart de température d'ébullition entre les deux isomères impose, pour avoir une séparation efficace, une distillation très soignée qui se révèle très lente. Bien que l'on puisse par cette voie obtenir de la trans décalone-2 pure, il nous est apparu, ne serait-ce que pour avoir un simple enrichissement en cet isomère, qu'il était préférable d'effectuer un enrichissement au stade même des décalols.

Aussi avant d'exposer cette méthode de séparation que nous avons finalement envisagée, nous allons dans le paragraphe qui suit, faire l'étude de la séparation chromatographique des décalols-2, dont les résultats nous seront nécessaires.

D - ETUDE DE LA SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE DES DECALOLS-2

Comme nous l'avons vu précédemment, l'emploi de "Carbowax 1500" ne nous a pas permis de résoudre complétement le problème de la séparation du mélange des quatre décalols-2 donnés par l'hydrogénation du naphtol-2 (Fig.1 p67).

De façon à faire une attribution correcte pour les trois pics qu'on obtient sur le chromatogramme, il était nécessaire d'avoir, sinon les quatre décalols isomères purs, du moins les deux groupes de décalols cis et trans.

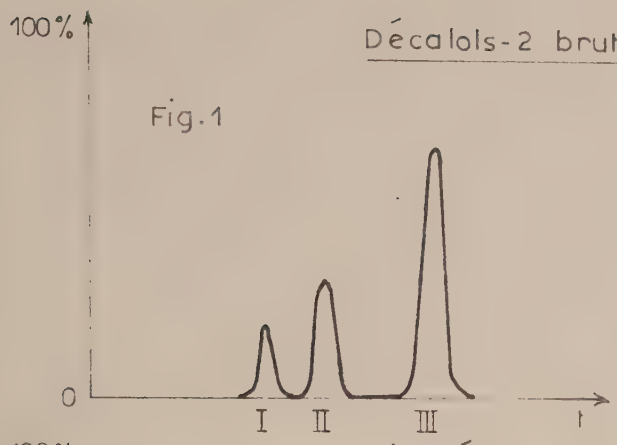
Puisque nous possédions maintenant de la trans et de la cis décalone-2 pures, nous avons réduit ces deux cétones au moyen de $LiAlH_4$.

CHROMATOGRAMMES

des DECALOLS-2

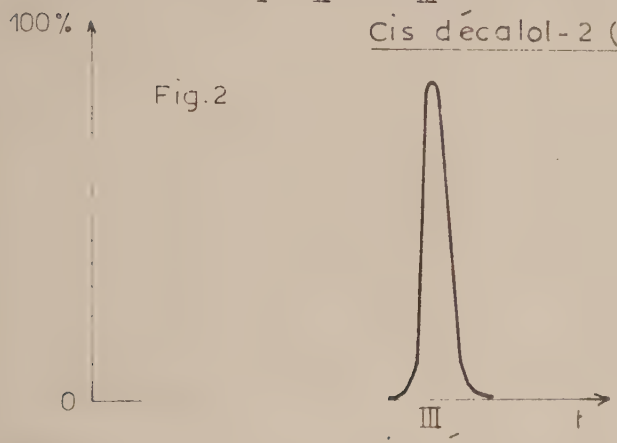
Décalols-2 bruts

Fig.1



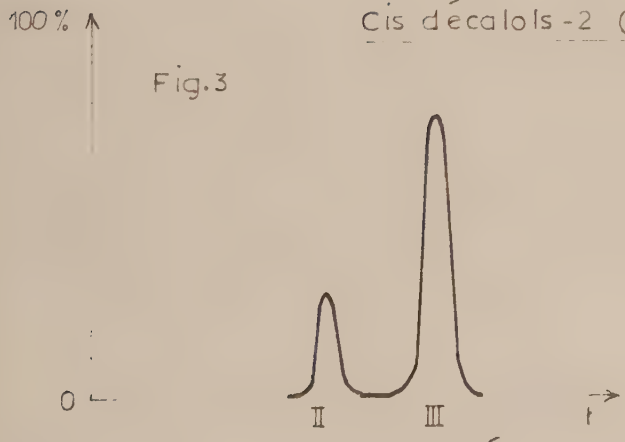
Cis décalol-2 (e)

Fig.2



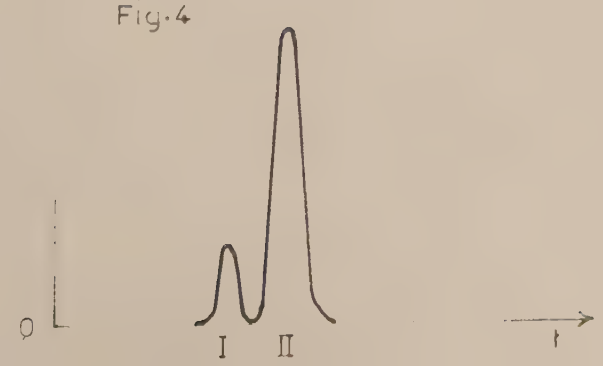
Cis décalols-2 (a,e)

Fig.3



Trans décalols-2(a,e)

Fig.4



Appareil:

GRIFFIN GEORGE VPC Mark II B

Colonnes:

Carbowax 1500 (10%) Chromosorb 35-8 mes

Gaz vecteur : N_2

T 174°

P { entrée 684 mm Hg ; sortie 452 mm Hg

débit 1,6 l/h

A partir de la trans décalone-2, nous avons obtenu un mélange de deux trans décalols-2 dont la chromatographie donne deux pics qui sortent aux mêmes endroits que les deux premiers pics du mélange des décalols-2 de départ, dans le rapport d'intensité 25/75 (Fig.3, p67). MORITANI (20) et ses collaborateurs ont trouvé que la réduction par $LiAlH_4$ conduisait surtout au trans décalol-2 équatorial (F = 75°). Ceci suggère que le deuxième pic correspondrait à cet isomère, mais l'attribution certaine ne pourra se faire que lorsque nous aurons isolé chaque trans décalol-2 isomère (paragraphe F).

La cis décalone-2 conduit à un mélange des deux cis décalols-2 axial et équatorial qui, en chromatographie, donne deux pics dans le rapport d'intensité 25/75. Ces deux pics sont situés respectivement aux mêmes endroits que le deuxième et le troisième pics donnés par le mélange des quatre décalols-2 étudié précédemment (Fig.4, p67).

En conclusion, il est possible de faire les attributions suivantes ; le troisième pic du mélange est dû au cis décalol-2 équatorial ; quant au deuxième pic, il paraît correspondre à la fois à du cis décalol-2 axial et à du trans décalol-2 équatorial. Enfin, le premier pic est attribuable au trans décalol-2 axial.

E - METHODE PRATIQUE D'OBTENTION DE LA TRANS - DECALONE - 2

Comme nous avions besoin d'une quantité importante de trans décalone-2 pour notre travail, nous avons été conduits à suivre le mode opératoire qui nous paraissait le plus rationnel.

Nous avons signalé que la séparation par chromatographie préparative de même que par distillation fractionnée n'est rentable que si l'on dispose de mélanges de décalone-2 très riches en isomère trans.

Nous avons alors envisagé d'effectuer, comme nous l'avons déjà mentionné, un premier enrichissement au stade des décalols.

En effet, HUCKEL (35) notait que le cis décalol-2 équatorial (F = 105°) avait un point d'ébullition nettement plus élevé que ceux des trois autres décalols-2.

De notre côté, nous avons observé que le mélange des décalols distille sous une pression de 7 mm Hg, entre 89 et 97°, donc dans un intervalle de 8° (au lieu de 5° pour les décalones).

Il a été possible d'utiliser une colonne à bande tournante d'efficacité moyenne et à débit relativement intéressant ; le fractionnement a été suivi par chromatographie en phase gazeuse avec les colonnes habituelles.

Après une série de distillations, nous avons obtenu des mélanges de décalols qui donnaient par oxydation chromique des fractions contenant de 75 à 90 % de trans-décalone-2.

La séparation avec l'appareil "Megachrom" permettait d'isoler la trans décalone-2 dont la pureté était contrôlée par chromatographie analytique.

F - TRANS DECALOLS-2 AXIAL ET EQUATORIAL

Rappelons que le trans décalol-2 axial a un point de fusion de 53°, tandis que le trans décalol-2 équatorial fond à 75°.

Nous avons vu que différents auteurs ont préparé ces deux trans décalols-2 à partir de la cétone correspondante.

En dehors de LEROUX (30) qui avait seulement isolé le décalol, F = 75°, HUCKEL (31) avait obtenu des mélanges des deux trans décalols-2 isomères par réduction de la trans décalone-2 en présence de platine comme catalyseur. Ce dernier auteur opérait :
soit en présence de noir de platine dispersé dans de l'acide acétique ;
soit en présence de platine colloïdal dispersé dans de l'acide acétique aqueux et de l'acide chlorhydrique à 40-50°, et sous une pression de 2 à 3 atmosphères.

Il paraît vraisemblable que cet auteur devait obtenir une prédominance de l'isomère axial, mais aucun bilan à notre connaissance n'a été mentionné.

Par ailleurs, MORITANI (20) annonçait que la réduction de la trans décalone-2 au moyen de $LiAlH_4$ conduit surtout au décalol équatorial, tandis que l'hydrogénation au platine favorise la formation du décalol axial.

Enfin, PRELOG et SMITH (32) utilisent des méthodes de réduction de la trans décalone-2 par des micro-organismes, méthodes qui ne peuvent s'appliquer que pour de très faibles quantités de produits.

Nous avons, pour notre part, employé les mêmes agents d'hydrogénation que dans le cas de la trans décalone-1 ; l'hydrure de lithium et d'aluminium d'une part et le platine d'Adams d'autre part. La séparation de chaque décalol isomère a été ensuite réalisée par fractionnement des phtalates correspondants.

1°) Composition de mélanges de trans décalols-2 obtenus par réduction de la trans décalone-2

a) Hydrogénation au platine

Cette hydrogénation de la trans décalone-2 est effectuée dans les mêmes conditions que celles qui ont été employées lors de l'hydrogénation de la trans décalone-1.

30 g de trans décalone-2, en présence de 75 cc d'acide acétique, de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de 0,2 g d'oxyde de platine d'Adams, ont absorbé en 8 heures la quantité théorique d'hydrogène.

Le produit extrait à l'éther est lavé par une solution de carbonate de sodium à 10 %.

Nous avons vu, dans la réduction de la trans décalone-1, que l'agitation du produit d'hydrogénation avec une solution de soude suffisait pour saponifier l'acétate de trans décalyle-1 qui avait pu se former. Dans le cas de l'ester formé au cours de l'hydrogénation de la trans décalone-2, la saponification ne s'effectue qu'à chaud.

A cet effet, le produit est traité par un excès d'une solution de soude à 10 % dans de l'éthanol. On chauffe au re-

flux, du solvant pendant 4 heures. Après refroidissement, on dilue avec de l'eau, et on extrait le décalol à l'éther.

A la distillation, on recueille 25 g d'un produit qui se prend en masse pâteuse par refroidissement :

E_{29} 129-130° ; Rdt 83,5 %.

L'analyse chromatographique (colonnes au "Carbowax 1500") donne deux pics bien séparés d'intensités relatives 80/20. Ces deux pics correspondent, par leurs positions, aux deux premiers pics du mélange des décalols-2 de l'hydrogénation du naphtol-2 ; ceci confirme le résultat que nous avions déjà observé dans l'étude de la séparation chromatographique des décalols-2 (p.67). Si nous nous reportons aux travaux de MORITANI et de ses collaborateurs, que nous avons signalés dans ce paragraphe, le trans décalol-2, annoncé comme axial (F = 52°), obtenu par ces auteurs après hydrogénation au platine, nous paraît être en réalité seulement un mélange des deux décalols isomères, contenant une très forte proportion du dérivé axial. Dans ces conditions, les deux pics observés avec le décalol que nous venons de préparer correspondraient, le premier au trans décalol-2 axial, puisque dans les conditions employées c'est cet isomère qu'on obtient en majorité, le second pic au trans décalol-2 équatorial.

b) Réduction par $LiAlH_4$

70 g (0,69 M) de trans décalone-2 diluée dans 100 cc d'éther anhydre sont réduits au moyen de 30 g d'hydrure en suspension dans 350 g d'éther anhydre. Après les différentes opérations décrites pour la réduction de la trans décalone-1, on obtient 63 g de trans décalol-2 qui se prend rapidement en masse (fusion à partir de 65°) :

E_{32} 139-141° ; Rdt 89 %.

La chromatographie donne deux pics qui se situent, sur le chromatogramme, aux mêmes endroits que ceux que nous avons obtenus pour le mélange des décalols-2 de l'hydrogénation au platine, mais cette fois, dans le rapport 25/75.(p.67).

Le deuxième pic correspond au trans décalol-2 équatorial (F = 75°), car MORITANI (20) indique, dans cette réaction la formation de trans décalol-2 équatorial, les cristaux isolés ayant un point de fusion de 68-72° (au lieu de 75° caractéristique de l'isomère pur).

2°) Séparation des trans décalols-2 de structures axiale et équatoriale

HUCKEL (31) séparait le trans décalol-2 équatorial (F = 75°) par l'intermédiaire de son phtalate qui est très peu soluble dans l'éther de pétrole, même à chaud. Par contre le phtalate du trans décalol-2 axial (F = 53°) se solubilisait beaucoup plus facilement mais en entraînant avec lui une partie du phtalate du décalol équatorial. La purification complète du décalol axial nécessitait une purification complémentaire, et HUCKEL (36) préconisait l'emploi de paranitrobenzoates et paraaminobenzoates. Chaque décalol était régénéré de son ester caractéristique par saponification.

En ce qui nous concerne, nous avons réussi à isoler chaque décalol à partir de son phtalate.

a) Obtention du trans décalol-2 équatorial

Nous sommes partis du mélange des alcools obtenu par l'hydrure de lithium et d'aluminium qui favorise la forma-

tion de l'isomère équatorial (F = 75°).

α) Préparation des phtalates

Le mode opératoire utilisé est celui que nous avons déjà employé dans le cas des trans décalols-1 (p.50).

63 g du mélange des décalols, obtenus avec $LiAlH_4$, sont traités par 63 g d'anhydride phtalique et 50 g de pyridine.

Finalement, on isole 113 g de phtalates bruts qui commencent à fondre à 168°.

Par ailleurs, on obtient 4 g d'un mélange d'alcools non transformés et d'octalines résultant d'une très légère réaction d'élimination.

β) Séparation des phtalates

L'extraction de 113 g de phtalates bruts au moyen d'éther de pétrole (fraction : 50-70°) a permis d'isoler 85 g de phtalates non solubilisés ayant un point de fusion de 188°.

Or HUCKEL (31) indique pour le phtalate insoluble du trans décalol-2 équatorial (F = 75°) un point de fusion de 180°.

L'écart important entre les températures de fusion mentionnées par HUCKEL et par nous-mêmes peut être lié, soit aux appareils avec lesquels ont été déterminés les points de fusion, soit à la présence d'une impureté.

En ce qui nous concerne, la température de fusion a été prise avec un banc Kofler dont l'étalonnage a été vérifié lors de chaque mesure de point de fusion.

Par ailleurs, nous remarquerons qu'une impureté possible paraît être l'acide phtalique (F = 191°). Bien que le point de fusion que nous avons observé soit supérieur à celui donné par HUCKEL, nous avons cependant, pour plus de sûreté, effectué un indice d'acidité sur le phtalate de fusion 188°. La valeur de l'indice trouvée correspond pratiquement à la valeur théorique, et le produit que nous avons isolé paraît être un phtalate à degré de pureté élevé.

γ) Trans décalol-2 équatorial

85 g du phtalate, F = 188°, sont saponifiés par 30 g de soude dissoute dans 250 cc d'eau.

Le décalol se solidifie dès son extraction effectuée par entraînement à la vapeur d'eau. On obtient 42,4 g d'alcool brut, F : 74-5° ; après distillation, nous isolons 41,2 g de trans décalol-2 équatorial :

E_{29} 137-137°,5 ; F = 75° ; Rdt 96 %.

La chromatographie en phase gazeuse (colonnes au "Carbowax 1500") donne un seul pic, qui correspond au deuxième pic du mélange des deux trans décalols-2 analysé précédemment dans les mêmes conditions.

Nous avons donc affaire à du trans décalol-2 équatorial pur.

b) Obtention du trans décalol-2 axial

Le mélange des décalols obtenus par l'hydrogénation au platine nous a servi pour isoler le trans décalol-2 axial (F = 53°).

α) Préparation des phtalates

Le mode opératoire est identique à celui déjà utilisé pour les autres décalols. Finalement on obtient un phtalate huileux, qui se solidifie au bout d'un à deux jours.

β) Séparation des phtalates

Cette extraction est effectuée avec de l'éther de pétrole (fraction : 30-40°). Le produit dissous, après élimination du solvant, fond à 103-106°.

Ce phtalate impur est soumis à une série de nouvelles extractions avec de l'éther de pétrole léger ; finalement nous isolons un phtalate qui a un point de fusion, F = 108°. HUCKEL (37) donne pour le phtalate du trans décalol-2 axial (F = 53°) un point de fusion de 107-108°.

γ) Trans décalol-2 axial

La saponification par de la soude suivie d'entraînement à la vapeur, conduit au trans décalol-2 axial :

E_{27} 127° ; F = 53°.

L'analyse chromatographique révèle un seul pic correspondant au premier pic du mélange des deux trans décalols-2. Nous avons isolé ici du trans décalol-2 axial pur.

III - OBTENTION DU TRANS DECALOL-9 -

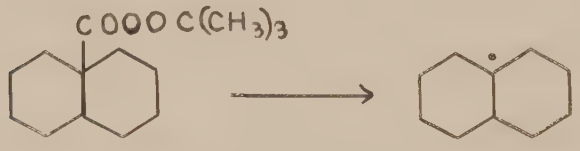
Le trans décalol-9 a été isolé, pour la première fois par HUCKEL (38), sous la forme d'un solide blanc ayant un point de fusion de 54°, qu'il obtenait en traitant de la trans amino-9-décaline par une solution de nitrite de sodium et d'acide acétique.

DURLAND et ADKINS (39) ont préparé du trans décalol-9 par action de l'ozone sur la trans décaline.

Etudiant la péroxydation de la décaline, GRIEEGE (40) obtenait par passage d'un courant d'oxygène dans un mélange de décalines cis et trans, ou dans de la cis décaline, à la température de 110°, l'hydroperoxyde de trans décalol-9 qu'il isolait sous forme de cristaux ayant un point de fusion de 95-96° ; il notait que la trans décaline ne donnait que des traces d'hydroperoxyde.

Récemment, JAFFE et ses collaborateurs (41) ont étudié par chromatographie analytique en phase gazeuse, les produits de réduction des dérivés de l'autoxydation des décalines ; cis décaline, trans décaline et aussi mélange de cis et de trans décaline. Ils ont constaté dans chaque opération la présence de cis décalol-9 en quantité relativement importante par rapport au trans décalol-9 formé (de l'ordre de 30 à 50 %). La présence de ce cis décalol-9 ne pourrait être due, d'après ces auteurs, qu'à la formation d'hydroperoxyde de cis décaline, dont l'existence n'avait pas été notée jusqu'alors.

Dans un travail très récent, BARTLETT et ses collaborateurs (42) ont étudié la stéréochimie des radicaux libres décalyles-9 (II) par décomposition de peresters correspondants (I).



(I) (II)

De manière à préciser la structure de ces radicaux libres (II), ils les transformaient par action de l'oxygène en hydroperoxydes qui, finalement, étaient réduits. La présence de cis décalol-9, à côté de trans décalol-9, était mise en évidence par chromatographie en phase gazeuse. Ce résultat apportait une preuve supplémentaire de l'existence de l'hydroperoxyde de cis décalyle-9.

Nous avons envisagé la préparation du trans décalol-9 en utilisant comme matière première le produit de l'autoxydation de la décaline. Pour cela, nous avons suivi le mode opératoire décrit par HUCKEL et MAUCHER (22) qui consiste à effectuer en un premier temps l'autoxydation de la décaline. L'hydroperoxyde de trans décalyle-9 est ensuite séparé par cristallisation, et finalement réduit par le sulfite de sodium en trans décalol-9.

Nous avons contrôlé par chromatographie gazeuse la pureté de ce trans décalol-9 par comparaison avec un échantillon de cis décalol-9 que nous avons préparé par ailleurs.

A) Mode opératoire

La décaline utilisée a été préalablement analysée par chromatographie en phase gazeuse ; elle contient 78 % de l'isomère cis.

1°) Autoxydation de la décaline

Le réacteur que nous avons employé était muni d'un diffuseur en verre fritté plongeant dans le liquide à oxyder.

C'est ainsi que nous avons fait passer un courant d'oxygène dans 300 g de décaline maintenue à une température voisine de 115°, pendant 18 heures.

2°) Obtention de l'hydroperoxyde de trans décalyle-9

La décaline qui n'a pas réagi est distillée avec précaution sous un vide de 1,5 mm de mercure.

On recueille dans le ballon 60 g d'un résidu visqueux qui est traité par un volume double d'éther de pétrole (fraction Eb : 30-50°). Les cristaux formés sont séparés par essorage. Après épuisement total du liquide, on obtient 19 g de solide commençant à fondre à 70° (banc Kofler). Une série de cristallisations fractionnées dans l'éther de pétrole conduit à 15 g d'hydroperoxyde, qui cristallise en fines aiguilles ayant un point de fusion de 95-96° ; GRIEEGE (40) donnait ce même point de fusion pour l'hydroperoxyde de trans décalyle-9 qu'il avait isolé ; par contre HUCKEL et MAUCIER (22)

trouvaient pour ce produit un point de fusion de 93°.

3°) Réduction de l'hydroperoxyde par le sulfite de sodium

Dans un ballon de grignard d'un litre, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on introduit 100 g de sulfite de sodium cristallisé, 100 cc. d'eau et 100 cc de méthanol. On ajoute à ce mélange, vivement agité 15 g d'hydroperoxyde, F = 95-6°, dissous dans 50 cc de méthanol. Après addition, on chauffe au reflux du solvant pendant 5 heures. Après refroidissement on verse de l'eau de façon à dissoudre complètement les sels ; on décante, puis on extrait à l'éther. Après lavages jusqu'à neutralité, la solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium. On élimine l'éther, et on recueille à la distillation :

12,2 g de trans décalol-9 ; E_{25} 109°,5-110°,5

qui se solidifie instantanément. Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on isole des cristaux, F = 54°.

B - Contrôle de la pureté du trans décalol-9 -

Comme nous l'avons mentionné, JAFFE (41) a observé la présence de cis décalol-9 après réduction du produit d'autoxydation des décalines. Cet auteur employait en chromatographie des colonnes Perkin-Elmer RX constituées d'un polypropylène glycol, l' "UCON-OIL LB 550 X", déposé sur du chromosorb. Chaque isomère était repéré sur le chromatogramme au moyen d'échantillons de décatols purs, ce qui lui a permis de mettre en évidence l'existence du cis décalol-9 dans le mélange de réduction qu'il étudiait.

Pour contrôler par chromatographie la pureté du trans décalol-9 que nous avions préparé, il nous était nécessaire de pouvoir reproduire la séparation obtenue par JAFFE.

C'est pourquoi nous avons été amenés à préparer du cis décalol-9.

1°) Préparation du cis décalol-9

A partir de la cis amino-9-décaline HUCKEL (38) isolait, par la méthode indiquée dans le cas des dérivés trans, le cis décalol-9, F = 65°. Quant à DURLAND et ADKINS (39) ils obtenaient ce même décalol par action de l'ozone sur de la cis décaline à basse température.

Par ailleurs, WIBERG et FOSTER (43) préparaient le cis décalol-9, par oxydation directe de la cis décaline au moyen d'une solution de bichromate de sodium, d'acide perchlorique et d'acide acétique, à la température de 0°.

Nous avons, en premier lieu, employé cette dernière méthode d'oxydation. Mais nous n'avons décelé que des traces de décalol.

C'est pourquoi, nous avons effectué ensuite l'oxydation de la cis décaline par l'ozone en suivant le mode opératoire décrit par HUCKEL et MAUCHER (22).

Alors que ces auteurs partent d'une décaline contenant 88 % d'isomère cis, nous avons préféré utiliser la cis décaline pure, étant donné que la trans décaline est aussi oxydée par l'ozone comme nous l'avons déjà mentionné (39).

Mode opératoire

a) Obtention de la cis décaline

Nous avons fractionné un mélange de trans et cis décalines par distillation au moyen d'une colonne à bande tour-

nante ; en vérifiant par chromatographie gazeuse la composition des différentes fractions obtenues, nous avons isolé finalement de la cis décaline chromatographiquement pure.

Caractéristiques de la cis décaline utilisée :

E_{760}	188-190°
n_D^{20}	1,4813
d_4^{20}	0,8963

RM trouvée 43,83

Calculée pour $C_{10}H_{18}$ 44,10

b) Oxydation de la cis décaline

Dans un réacteur muni d'un diffuseur en verre fritté, une solution de 50 g (0,36 M) de cis décaline dans 300 cc de tétrachlorure de carbone, maintenue à 0°, est soumise à un courant d'oxygène contenant 5 % d'ozone avec un débit de 4 litres par heure (durée totale de la réaction : 45 heures). Le solvant est ensuite éliminé sous vide, et le résidu est chauffé avec de l'eau contenant 2 % d'eau oxygénée à la température de 60° pendant 2 heures.

Après les extractions habituelles on isole par distillation avec une colonne à bande tournante :

p = 28 mm Hg	1	84-85°	m = 28 g
	2	85-115°	m = 3 g
p = 2 mm Hg	3	83-85°	m = 12 g

Cette dernière fraction se solidifie par refroidissement et le produit commence à fondre à 50°.

Par recristallisation dans de l'éther de pétrole léger, (E : 30-50°) nous isolons 9 g de cis décalol-9, F = 65°.

2°) Etude chromatographique des décalols-9

Nous avons réalisé cette étude chromatographique sur un appareil PERKIN ELMER 124 D équipé des colonnes R X analogues à celles utilisées par JAFFE (gaz Vecteur : He).

Chaque décalol-9 a donné alors sur le chromatogramme un seul pic et les deux pics observés sortent à des endroits différents, l'ordre de sortie étant le suivant : trans décalol-9, cis décalol-9.

- CHAPITRE II -

CHLORODECALINES OBTENUES PAR ACTION DU CHLORURE DE THIONYLE SUR LES TRANS DECALOLS

Généralités

L'action du chlorure de thionyle sur les décalols a déjà fait l'objet de diverses études.

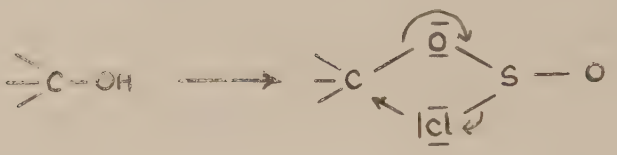
CAUQUIL et INAMURA (15) ont montré tout d'abord que sous l'influence de ce réactif le trans décalol-2 équatorial (F = 75°) conduisait à la chloro-2-décaline correspondante.

Par ailleurs, CAUQUIL et TSATSAS (6), (9) ont appliqué cette méthode d'halogénation aux quatre décalols-2 isomères, et l'étude des dérivés halogénés obtenus, effectuée essentiellement par voie chimique, leur permettait de mettre en évidence la formation de chlorodécalines de même structure que les décalols de départ.

De leur côté, DAUBEN et ses collaborateurs (16) effectuaient au moyen du chlorure de thionyle la chloration du trans décalol-1 équatorial, et considéraient que la chlorodécaline obtenue avait la même configuration que le décalol de départ.

On sait que les rétentions de configuration qui ont pu être observées lors de l'action du chlorure de thionyle sur divers alcools a été interprétée par l'intervention d'un mécanisme mettant en jeu des transferts cycliques dans le

chlorosulfite qui se forme dans une première phase de la réaction :



Or, un tel mécanisme auquel on attribue parfois le sigle SNi n'est souvent pas le seul à pouvoir intervenir. Des évolutions de type SN1 et même SN2 peuvent être envisagées, dans certains cas, suivant les conditions expérimentales et la structure du dérivé de départ (45), de telle sorte que la substitution avec rétention de configuration peut être concurrencée par d'autres réactions.

C'est ce qu'observent en particulier ECKERT et LE FEVRE (46) dans une récente étude sur la chloration du cis décalol-2 équatorial (F = 105°). L'étude des constantes molaires de Kerr leur permet de déduire que la chloration par le chlorure de thionyle fait intervenir une inversion de 20 à 30 %. Par ailleurs, ils trouvent que le pentachlorure de phosphore et l'acide chlorhydrique en tube scellé à 150° conduisent à de fortes inversions.

Dans l'étude que nous nous sommes fixée, il était nécessaire d'obtenir les chlorodécalines avec l'atome d'halogène situé dans les positions 9, 1 ou 2, et il nous fallait caractériser pour chaque position les dérivés halogénés de configuration bien déterminée. C'est pourquoi, nous avons effectué l'halogénation des décalols isomères que nous venions de préparer, par le chlorure de thionyle, réactif pouvant permettre, semblait-il, l'intervention prédominante, ou, peut-être, même totale, d'un mécanisme SNi.

Mode opératoire utilisé

Les méthodes signalées dans le cas des décalols sont

celles employées par CAUQUIL et INAMURA (15), TSATSAS et DAUBEN (9) qui, en premier temps, font agir à froid le chlorure de thionyle avec le décalol, puis terminent la réaction par chauffage.

TSATSAS ajoute à froid le chlorure de thionyle goutte à goutte, au décalol, puis le mélange est légérement chauffé. Après élimination sous vide des gaz chlorhydrique et sulfureux, ainsi que de l'excès de chlorure de thionyle, TSATSAS distille le résidu sous pression réduite. La chlorodécaline obtenue est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium et distillée à nouveau.

DAUBEN et ses collaborateurs préfèrent laisser reposer une nuit le mélange à température ambiante ; ensuite ils chauffent le mélange à 70° pendant plusieurs heures. Le produit est alors versé dans une solution de soude, et la chlorodécaline est ensuite extraite avec de l'hexane.

Pour notre part, nous nous sommes inspirés de ces méthodes en y apportant, après divers essais, quelques modifications, étant données les difficultés que nous avons rencontrées dans l'halogénation des trans décalols-1. De manière à nous trouver, nous semble-t-il, dans les meilleures conditions, nous avons toujours, effectué, à froid, l'addition du décalol, par petites quantités dans un excès de chlorure de thionyle. Le mélange est conservé pendant 12 heures à la température ambiante puis chauffé progressivement jusqu'à 80° pendant plusieurs heures jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Après refroidissement, on verse le mélange dans de l'eau glacée, et les produits organiques sont extraits à l'éther, lavés avec une solution de carbonate de sodium. Finalement, on obtient par distillation sous pression réduite, à côté d'octalines, la chloro-décaline formée.

Nous avons toujours employé un chlorure de thionyle purifié. A cet effet, le chlorure de thionyle était mis au

reflux avec de l'huile de lin pendant 3 heures, puis était distillé soigneusement. Le chlorure de thionyle est utilisé fraîchement distillé.

I - CHLORODECALINES OBTENUES A PARTIR DU TRANS DECALOL-9

A - CHLORATION DU TRANS DECALOL-9

1°) Mode opératoire

Dans un ballon de Grignard de 500 cc muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant dont l'extrémité supérieure est reliée à un compte-bulles contenant de l'huile de vaseline, on introduit 60 g (0,5 M) de chlorure de thionyle purifié et fraîchement distillé. Puis on ajoute par petites quantités 11,5 g (0,07 M) de trans décalol-9, tout en maintenant l'agitation.

L'introduction de l'alcool s'accompagne d'un dégagement gazeux régulier, tandis qu'au fur et à mesure de l'addition le milieu se colore.

Le mélange est laissé au repos à la température ambiante pendant 12 heures. Puis on chauffe progressivement pendant plusieurs heures jusqu'à une température constante de 80°. Durant cette partie de la réaction, on observe un dégagement gazeux abondant. On arrête de chauffer lorsque ce dégagement cesse. Le mélange refroidi est versé avec précaution dans de l'eau glacée ; la partie organique est extraite à l'éther, lavée à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 10 %, et de nouveau à l'eau jusqu'à neutralité. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après élimination de l'éther, le produit est distillé.

p = 22 mm Hg

1	95-104°	m = 2,5 g	
2	104-106°	m = 4,5 g	Rdt : 40 %
3	résidus	m = 3,5 g	

La fraction 2 est soigneusement fractionnée avec une colonne à bande tournante. On obtient ainsi une chlorodécaline, exempte d'octalines (vérification par chromatographie) qui possède les caractéristiques suivantes :

E_8 86-87°

n_D^{20} 1,5014

d_4^{20} 1,0420

RM trouvé 48,80
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 49,01

Analyse

	C %	H %	Cl %
trouvé	69,85	9,89	20,10
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ ..	69,56	9,86	20,58

2°) Analyse chromatographique de la chlorodécaline isolée

Seul le "Carbowax 1500" nous a permis d'effectuer une séparation. Avec l'appareil Griffin and George, la chlorodécaline donne un pic important suivi d'un deuxième pic de très faible intensité par rapport au premier ; le rapport des surfaces donne approximativement : (Fig.1 p.103)

pic I : 97 %

pic II : 3 %

Le pic I nous paraît devoir correspondre à la trans chloro-9-décaline qu'on s'attend normalement à obtenir.

Etant donné que le produit que nous étudions est une chlorodécaline, le pic II pourrait provenir de la formation de cis chloro-9-décaline, due à une très légère isomérisation.

Nous avons essayé aussi d'étudier la composition de la chlorodécaline par analyse chromatographique au moyen de l'appareil Perkin Elmer 154 D. Nous avons alors remarqué que le produit se décomposait pour donner deux pics sur le chromatogramme correspondant aux octalines 1-9 et 9-10 que nous avons identifiées avec un mélange témoin d'octalines.

De façon à vérifier l'hypothèse que nous venions de faire, nous avons été amenés à soumettre, cette fois, du cis décalol-9 à l'action du chlorure de thionyle, dans les mêmes conditions que pour l'isomère trans.

3°) Chloration du cis décalol-9

8,5 g (0,05 M) de cis décalol-9 sont ajoutés à 50 g (0,4 M) de chlorure de thionyle. Après avoir effectué les opérations habituelles, nous avons obtenu à la distillation :

p = 22 mm Hg

1	95-104°	m = 1,2 g	
2	104-111°	m = 4 g	Rdt : 46 %
3	résidus	m = 2,4 g	

La fraction 2, par une nouvelle distillation avec une colonne à bande tournante (Haage), donne une chlorodécaline qui présente les caractéristiques suivantes :

E_8 87-89°

n_D^{20} 1,5025

d_4^{20} 1,0427

RM trouvé 48,86
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 49,01

Analyse

	C %	H %	Cl %
trouvé	69,92	10,01	20,05
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ ..	69,56	9,86	20,58

4°) Analyse chromatographique de la chlorodécaline isolée.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour la chlorodécaline dérivée du trans décalol-9, et nous avons obtenu sur le chromatogramme, à côté d'un massif relativement faible attribuable à des octalines, deux pics situés aux mêmes endroits que les deux pics I et II précédents, mais cette fois dans le rapport d'intensité : (Fig. 2, p.103)

pic I : 72 %

pic II : 28 %

B - ETUDE DES CHLORODECALINES DERIVEES DES DEUX DECALOLS-9

L'analyse chromatographique semble montrer que, dans les deux opérations, on obtient les mêmes chlorodécalines, mais dans les proportions très différentes.

1°) Spectrographie Infra-rouge

La liaison C-Cl absorbe généralement dans la région du spectre située entre 800 et 600 cm^{-1}.

C'est pourquoi, nous avons étudié d'une manière détaillée cette région avec un spectromètre à haute résolution (Perkin Elmer 521).

a) Chlorodécaline dérivée du trans décalol-9

Le spectre présente essentiellement une bande très

intense située à 742 cm^{-1}. De plus, nous observons un faible épaulement vers 755 cm^{-1} ainsi qu'une bande très faible à 639 cm^{-1} (Fig.1, p. 95).

b) Chlorodécaline dérivée du cis décalol-9

La région 800-600 cm^{-1} présente des bandes à : 754 cm^{-1} ; 742 cm^{-1} ; 639 cm^{-1} (Fig.2, p.95).

2°) Résonance magnétique nucléaire

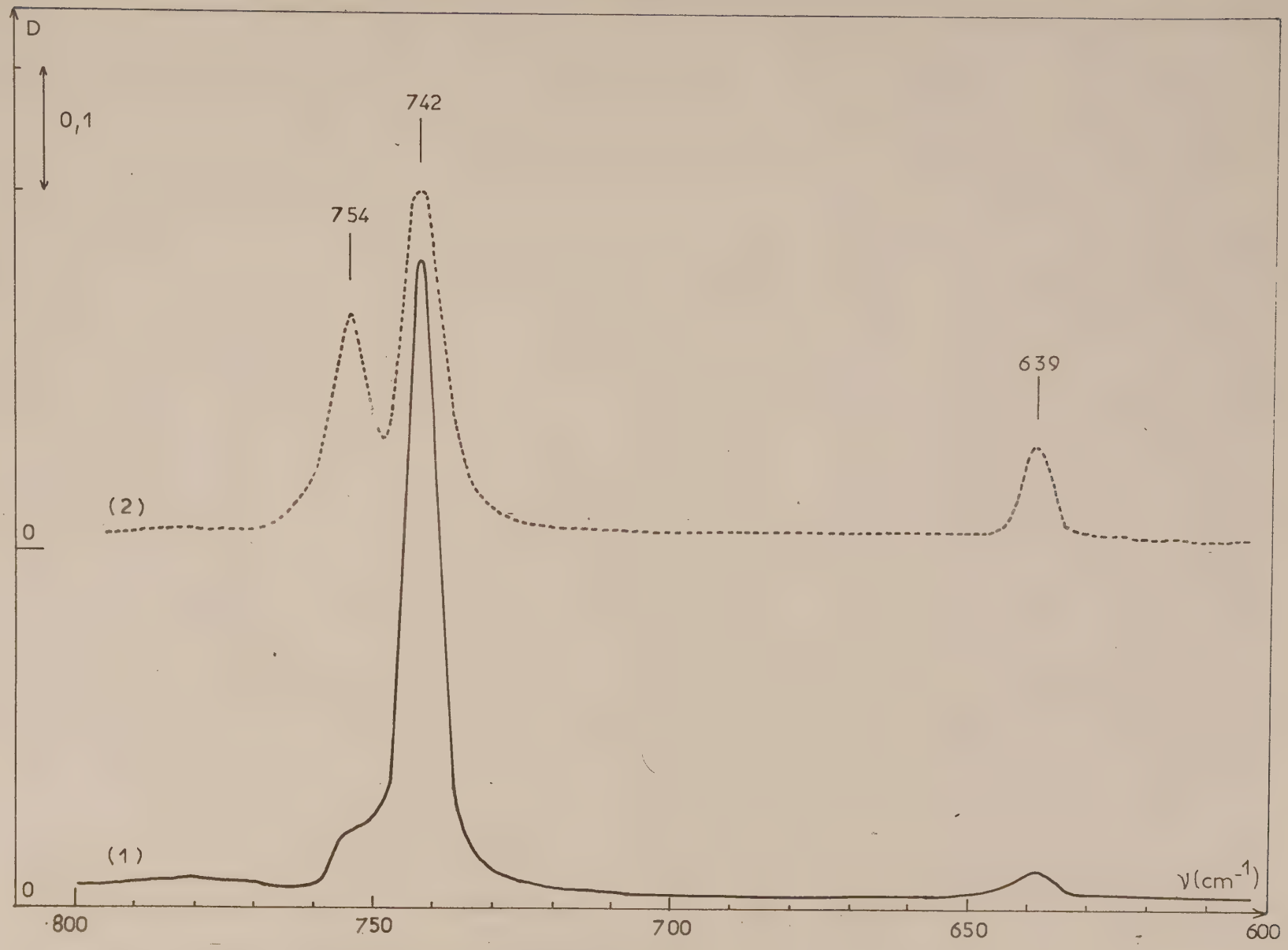
Les spectres RMN des deux chlorodécalines ne mettent pas en évidence de proton uni à un atome de carbone porteur d'un atome d'halogène ; ils sont donc, compatibles, avec des structures chloro-9-décalines.

C - CONCLUSION

La chlorodécaline dérivée du trans décalol-9, est constituée essentiellement par un isomère, qui devrait être la trans chloro-9-décaline, dont la vibration de valence C-Cl se manifesterait donc à 742 cm^{-1} ; la cis chloro-9-décaline se formant alors en très faible quantité.

Ce résultat montre que la chloration du trans décalol-9 s'effectue avec rétention de structure et que le caractère de la stéréospécificité pratiquement total de la réaction peut être expliqué par intervention d'un mécanisme SNi.

Dans le cas de la chlorodécaline dérivée du cis décalol-9 la chromatographie a révélé la présence de deux produits dont l'un, représenté par le pic (I), n'est autre que la trans chloro-9-décaline puisque le spectre infrarouge possède la bande à 742 cm^{-1} que nous avons considéré comme caractéristique de cet isomère.



——(1) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-9

-------(2) Chlorodécalines dérivées du cis décalol-9

Spectromètre PE 521 Solvant : sulfure de carbone

Pour la cis chloro-9-décaline, en raison de la symétrie de la molécule, on n'attend qu'une seule vibration (C-Cl). La bande intense à 754 cm^{-1} proche de celle observée pour le dérivé trans semble provenir de cette vibration du squelette de la molécule

Il résulte de ce qui précède que la chloration du cis décalol-9 conduit à la formation, à côté de cis chloro-9-décaline, d'une quantité importante de trans chloro-9-décaline.

Il semble que l'on puisse envisager qu'un mécanisme de type SN1 soit responsable de cette modification de structure.

Dans un premier stade, le chlorure de thionyle se fixerait, à froid, sur le cis décalol-9 pour donner le chlorosulfite correspondant. Mais à cause de l'encombrement stérique et des intéractions dues à la structure cis de la molécule, par chauffage le chlorosulfite se décomposerait pour donner un carbocation capable de conduire ensuite aux deux isomères. La structure trans étant la plus stable, on expliquerait ainsi que la trans chloro-9-décaline se forme de façon prédominante.

II - CHLORODECALINES OBTENUES A PARTIR DES TRANS DECALOLS-1

A - CHLORATION DES TRANS DECALOLS-1

L'étude physico-chimique des chlorodécalines obtenues sera développée dans le paragraphe suivant, B.

1°) Mélange de trans décalols-1

Nous sommes partis d'un mélange de décalols contenant 25 % de forme axiale et 75 % de forme équatoriale, (dosage par chromatographie gazeuse).

20,7 g (0,13 M) des décalols sont ajoutés à 100 g (0,86 M) de chlorure de thionyle. La réaction terminée, et les opérations d'extractions effectuées, on distille au moyen d'une colonne à bande tournante.

p = 24 mm Hg

1	105-114°	m = 2,5 g	
2	114-115°	m = 14 g	Rdt : 62 %
3	résidus	m = 3 g	

Les caractéristiques trouvées pour la fraction 2 sont compatibles avec une ou des structures chlorodécalines.

n_D^{20} 1,4983

d_4^{20} 1,0178

RM trouvé 49,70

calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ ... 49,01

Analyse

	C %	H %	Cl %
trouvé	71,70	10,25	20,32
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ ..	69,56	9,86	20,56

2°) Trans décalol-1 équatorial (F = 62°)

Par action de 23 g (0,15 M) de trans décalol-1 équatorial sur 120 g (1 M) de chlorure de thionyle, on recueille, finalement, par distillation au moyen d'une colonne à bande tournante.

p = 32 mm Hg

1	94 -119°,5	m = 2,6 g	
2	119,5-121°	m = 17,7 g	Rdt : 69 %
3	résidus	m = 2 g	

La chlorodécaline isolée dans la fraction 2 possède les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} 1,4968

d_4^{20} 1,0225

RM trouvé	49,21
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ ..	49,01

Dosage de chlore

	Cl %
trouvé	20,02
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ ..	20,56

3°) Trans décalol-1 axial (F = 49°)

Après avoir fait réagir 27 g (0,18 M) de trans décalol-1 axial sur 140 g (1,17 M) de chlorure de thionyle,

nous avons obtenu à la distillation :

p = 31 mm Hg

1	95-114°	m = 7,5 g	
2	114-118°	m = 2 g	
3	118-120°	m = 13,1 g	Rdt : 43 %
4	résidus	m = 6 g	

La fraction distillée à nouveau avec une colonne à bande tournante (Haage) donne une chlorodécaline possédant les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} 1,5020

d_4^{20} 1,0423

RM trouvé 48,81
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 49,01

Dosage de chlore Cl %
trouvé 19,98
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 20,56

B - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES CHLORODECALINES OBTENUES

1°) Chromatographie en phase gazeuse

Nous avons effectué l'analyse des chlorodécalines dans les mêmes conditions que pour les chloro-9-décalines ; l'appareil utilisé était le Griffin and George muni de colonnes de "Carbowax 1500".

a) Chlorodécalines dérivées du mélange des trans décalols-1

Le chromatogramme présente, à côté d'un faible massif

dû à des octalines, (vérification effectuée avec des octalines de référence), deux pics d'intensités relatives (Fig.3, p.103) :

pic I : 20 %
pic II : 80 %

Nous avons donc au moins, deux isomères. Si nous comparons les proportions relatives de ces deux dérivés aux proportions des décalols de départ, il semblerait que l'on puisse émettre l'hypothèse suivante : si nous faisons correspondre au pic I le dérivé chloré donné par le décalol axial, et au pic II le dérivé chloré donné par le décalol équatorial, nous retrouvons la rétention de configuration à laquelle on aurait pu s'attendre.

Nous verrons qu'en fait ce n'est pas le cas. Notons dès à présent que nous avons été surpris qu'il soit possible, par chromatographie sur "Carbowax" de séparer aussi nettement des isomères axiaux et équatoriaux d'une chlorodécaline.

Remarquons également une coïncidence troublante ; les deux pics (I) et (II) obtenus ici sont situés pratiquement aux mêmes endroits que les pics donnés par les chloro-9-décalines trans et cis (Fig.1 et Fig.2, P.103).

d'une façon plus générale, pour résoudre, les problèmes posés par la structure des différentes chlorodécalines étudiées, il s'est révélé que l'étude chromatographique était insuffisante ; nous l'avons complétée par des données spectrales infra-rouges et de R.M.N. Seule la confrontation de tous les résultats recueillis a permis de repérer les structures et même les pourcentages des dérivés formés.

b) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-1 équatorial

Nous obtenons, à côté d'un faible massif correspondant aux octalines, deux pics qui apparaissent aux mêmes endroits

que les pics I et II précédents avec des intensités relatives très différentes (Fig.4, p.103) :

pic I : 3 %

pic II : 97 %

Ce résultat pourrait paraître confirmer l'hypothèse que l'on aurait pu faire en attribuant aux pics (I) et (II) les structures axiale et équatoriale. La formation prédominante de trans chloro-1-décaline équatoriale serait alors en faveur d'un mécanisme SNi, c'est-à-dire d'une rétention de configuration qui devrait normalement intervenir dans cette réaction.

c) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-1 axial

A côté d'un massif attribué à des octalines, l'analyse montre essentiellement la présence de deux pics qui coïncident pratiquement avec les pics I et II précédemment enregistrés, cette fois dans le rapport (Fig.5, p.103) :

pic I : 80 %

pic II : 20 %

Avec les hypothèses d'attribution émises on serait alors arrivé à la conclusion qu'ici encore il y a surtout rétention de structure.

En fait nous allons voir qu'une telle conclusion est erronnée et que, non seulement il n'y a pas rétention de structure, mais qu'il n'y a même pas halogénation en position 1, tout au moins de façon appréciable.

2°) Spectrographie infra-rouge

Nous avons, comme pour les chloro-9-décalines, étudié plus particulièrement la région 800-600 cm^{-1}, au moyen de spectrographes à haute résolution.

Chromatogrammes des CHLORODECALINES dérivées des DECALOLS-9

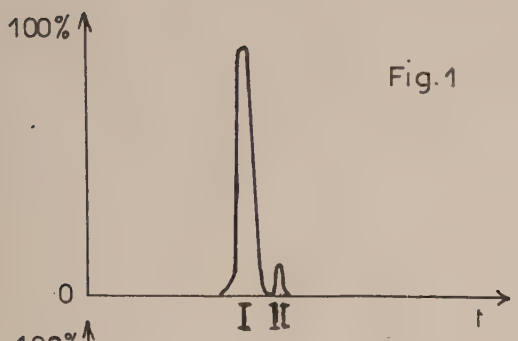


Fig. 1

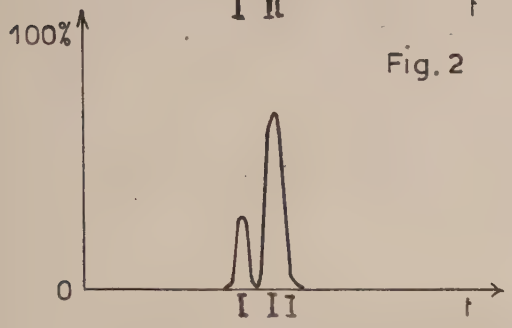


Fig. 2

Appareil :
GRIFFIN GEORGE VPC Mark II B

Colonnes :
Carbowax 1500(10%) Chromosorb 35 80 mesh

Gaz vecteur : N_2

T		113°
P	entrée	678 mm Hg
	sortie	445 mm Hg
débit		1,5 l/h

Chromatogrammes des CHLORODECALINES dérivées des trans DECALOLS-1

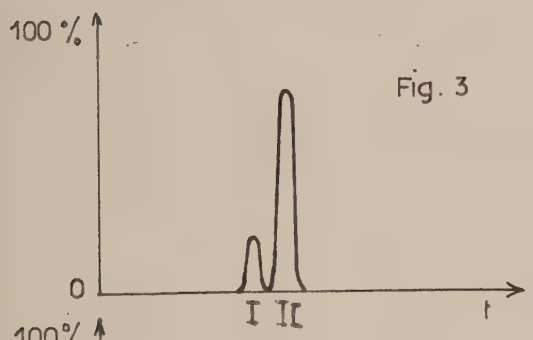


Fig. 3

Mêmes conditions

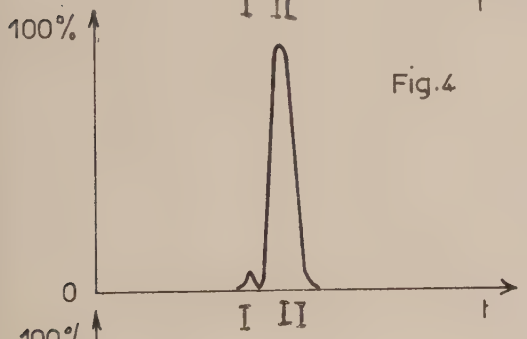


Fig. 4

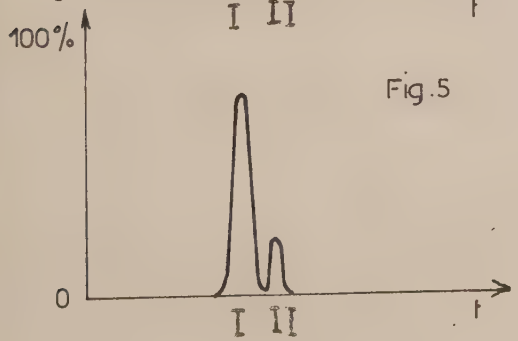


Fig. 5

a) Chlorodécalines dérivées du mélange des trans décalols-1

Dans la région 800-600 cm^{-1}, nous avons obtenu la série de bandes suivantes (Fig.1, p.107) :

754 cm^{-1} ; 742 cm^{-1} ; 737 cm^{-1} ; 685 cm^{-1} ; 639 cm^{-1}

Nous constatons que nous retrouvons les bandes à 754 cm^{-1} ; 742 cm^{-1} caractéristiques des chloro-9-décalines.

b) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-1 équatorial

Nous ne retrouvons que deux bandes qui sont d'ailleurs attribuables à des vibrations ν(C-Cl) (Fig.2, p.107) :

737 cm^{-1} ; 685 cm^{-1}.

c) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-1 axial

Nous n'observons que les bandes (Fig.3, p.107) à :

754 cm^{-1} ; 742 cm^{-1}. ; 639 cm^{-1},

que nous avions trouvées caractéristiques des chloro-9-décalines.

Nous constatons ainsi que les spectres des chlorodécalines obtenues à partir du trans décalol-1 axial et du trans décalol-1 équatorial ne présentent aucune bande commune. Ces deux produits sont donc entièrement différents et n'ont aucun isomère commun.

Dans ces conditions, les hypothèses qui pouvaient être faites à partir des résultats de la chromatographie n'étaient pas à retenir.

3°) Résonance magnétique nucléaire

Bien que la spectrographie infra-rouge nous ait permis de montrer que la chlorodécaline, obtenue à partir du décalol axial, est essentiellement une chloro-9-décaline, nous

n'avons pu finir de résoudre complètement dans les divers cas, la structure des chlorodécalines formées qu'au moyen de la RMN.

a) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-1 axial

Le spectre R.M.N. de ces chlorodécalines est analogue aux spectres obtenus avec les chloro-9-décalines. En effet, il ne possède aucun proton uni à un atome de carbone porteur d'un atome d'halogène. Ceci est caractéristique des chloro-9-décalines.

b) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-1 équatorial

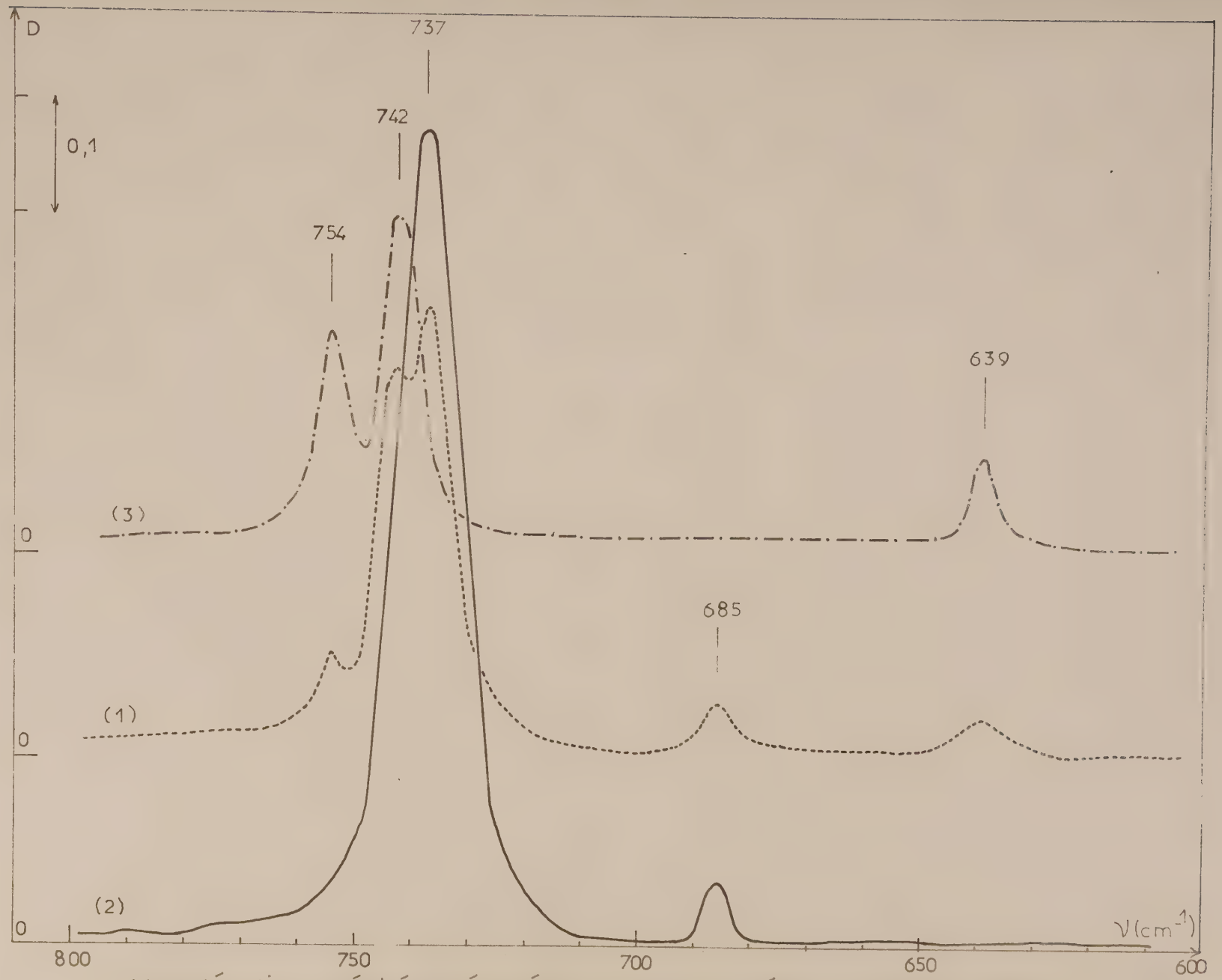
Le spectre R.M.N. met en évidence deux massifs, à 3,5 ppm et à 4,2 ppm, attribuables à des protons unis à des atomes de carbone porteurs de l'atome d'halogène. Ceci correspond, dans notre cas, à l'intervention des structures chloro-1-décalines.

Ce résultat paraît conforme avec ceux observés dans le cas des chlorocyclohexanes dans lesquels le proton lié à un atome de carbone porteur d'un atome de chlore se manifeste entre 3,9 ppm et 4,4 ppm.

Par ailleurs il a été remarqué, comme le note JACKMANN (47) que dans certains dérivés cycliques on peut observer des signaux séparés pour les protons axiaux et équatoriaux. Dans chaque cas, le proton axial absorbe à des fréquences plus élevées (plus faibles) que son correspondant équatorial.

Si nous appliquons cette règle à nos résultats, nous repérons par R.M.N. la présence de trans chloro-1-décalines équatoriale et axiale, le massif à 3,5 ppm représentant l'absorption du proton axial, tandis que le massif à 4,2 ppm correspond au proton équatorial.

L'intégration relative de ces deux massifs donne alors ; 80 % de chlorodécaline équatoriale et 20 % de chlorodécaline axiale. Les pourcentages sont relatifs, la R.M.N.



.....(1) Chlorodécalines dérivées d'un mélange de trans décalols-1 dans le sulfure de carbone

——(2) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-1 équatorial dans le sulfure de carbone

—·—·(3) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-1 axial dans le sulfure de carbone

ne permettant pas, dans les régions étudiées, de mettre en évidence la présence ou non de chloro-9-décaline ; par ailleurs, la faible teneur en chloro-9-décaline décelée par chromatographie ne laisse dans ces conditions aucun espoir de pouvoir doser ce dérivé par différence en R.M.N.

4°) Conclusions

En résumé, nous avons observé que l'halogénation du trans décalol-1 axial ne donne pas de dérivé chloré en position 1, ainsi qu'on pouvait l'attendre. Au contraire, nous constatons qu'il intervient une transposition totale donnant lieu exclusivement à la formation des trans et cis chloro-9-décalines.

Par contre, le trans décalol-1 équatorial conduit aux chloro-1-décalines correspondantes avec surtout rétention de structure (80 % de chloro-1-décaline équatoriale et 20 % de chloro-1-décaline axiale).

Ces différences de comportement des alcools axial et équatorial semblent être l'indice de l'intervention, à partir du chlorosulfite intermédiaire, de mécanismes de réaction différents. Dans le cas du système axial, il est possible que l'intervention de facteurs stériques et la présence en position 9 d'un atome d'hydrogène, d'ailleurs en position axiale, soit favorable à une évolution de type SN1 avec migration de la charge positive en 9. Si, en effet, un carbocation avait tendance à se faire en position 1, on peut prévoir que la charge migrerait en position 9, pour donner un carbocation tertiaire plus stable. A partir de ce carbocation tertiaire il est normal d'envisager la formation concurrentielle de trans et de cis chloro-9-décalines avec prédominance de la forme trans la plus stable

En ce qui concerne les bandes d'absorption IR des chloro-1-décalines obtenues à partir du trans décalol-1 équatorial, nous avons noté la présence de deux bandes à 737 cm^{-1} et 685 cm^{-1}. En accord avec les résultats observés par exemple, dans le cas des chlorocyclohexanes, il apparaît que la bande à 737 cm^{-1} provient de la vibration ν(C-Cl) de l'isomère équatorial, la bande à 685 cm^{-1} étant due à l'isomère axial(48).

Quant à l'analyse chromatographique, elle a donné deux pics d'intensités respectives 3 et 97. Comme l'isomère axial se trouve dans une proportion de 20 % dans le mélange, il ne peut donc pas être représenté par le premier pic de la chromatographie.

Pour nous en assurer, nous avons effectué sur la chlorodécaline les deux opérations suivantes :

- 1°) Nous avons fait un fractionnement poussé au moyen d'une colonne à bande tournante Haage, et nous avons isolé un produit qui correspondait, en chromatographie, uniquement au pic (II). Son spectre infra-rouge présente les bandes à 737 cm^{-1} et 685 cm^{-1}, et en R.M.N. on trouve les deux massifs à 3,5 ppm et à 4,2 ppm.

- 2°) Nous avons, par ailleurs, soumis la chlorodécaline, à une légère déchlorhydratation par la potasse. En chromatographie le pic (I) a disparu, mais les bandes infra-rouges à 737 cm^{-1} et 685 cm^{-1}, ainsi que les massifs à 3,5 ppm et 4,2 ppm en R.M.N. sont toujours présents.

Nous pouvons donc conclure que les trans chloro-1 décalines axiale et équatoriale ne sont pas séparables par chromatographie.

Le pic (I) est situé sur le chromatogramme à la même position que le pic donné par la trans chloro-9-décaline. Il nous paraît représenter cet isomère qui se forme donc ici en très faible quantité, 3 %. Ceci explique qu'en infra-rouge

la bande à 742 cm^{-1}, que nous avons trouvé être caractéristique de la trans chloro-9-décaline, n'est pas visible étant donné la présence d'une forte bande à 737 cm^{-1} due à la trans chloro-1 décaline équatoriale.

C- CONFIRMATION DES ATTRIBUTIONS SPECTRALES DES TRANS CHLORO-1-DECALINES

Au moyen de la R.M.N., nous avons établi que la trans chloro-1-décaline n'est obtenue qu'à partir du trans décalol-1 équatorial.

Pour déduire la présence des isomères axial et équatorial ainsi que leurs proportions respectives, nous venons d'appliquer (p.106) la règle signalée par JACKMANN (47) pour d'autres dérivés cyclaniques.

De façon à nous assurer que l'application de cette règle est correcte dans notre cas, il était nécessaire de posséder sinon les deux isomères, du moins l'un des deux pur.

Or ni la chromatographie, ni la distillation fractionnée ne permettent de séparer ces deux isomères. C'est pourquoi, nous avons préféré, éliminer du mélange des trans chloro-1-décalines l'isomère qui donne le plus facilement une réaction d'élimination d'hydracide. A cet effet, nous avons soumis le mélange à une déchlorhydratation avancée de façon à éliminer le dérivé halogéné où l'atome d'halogène est en position axiale.

La chlorodécaline est chauffée pendant 15 heures avec une solution de potasse alcoolique dans les proportions suivantes : pour 10 g de dérivé halogéné, 1,5 g de potasse dissoute dans 20 cc d'éthanol absolu. Après les opérations d'extraction que nous avons déjà décrites, le produit de la réaction est soigneusement fractionné.

L'absence d'impureté dans la chlorodécaline obtenue est vérifiée par chromatographie, tandis qu'en R.M.N. nous n'observons qu'un seul massif à 3,5 ppm ; résultat qui confirme ainsi la régle citée plus haut. Nous notons en infra-rouge que la bande à 685 cm^{-1} a totalement disparu, seule reste la bande à 737 cm^{-1} ce qui vérifie l'hypothèse que nous avions faite à ce sujet.

Caractéristiques de la trans chloro-1-décaline équatoriale :

E_{28} 121-122°

n_D^{20} 1,4935

d_4^{20} 1,0222

RM trouvé 49,08
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$. 49,01

Analyse

	C %	H %	Cl %
trouvé	69,67	10,13	20,42
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$.	69,56	9,86	20,56

Spectrographie

en R.M.N. : proton axial à 3,5 ppm
en I.R. : bande C-Cl à 737 cm^{-1}

Par suite nous pouvons attribuer à l'isomère axial les caractéristiques spectrales suivantes :

en R.M.N. : proton équatorial à 4,2 ppm
en I.R. : bande C-Cl à 685 cm^{-1}

III - CHLORODECALINES OBTENUES A PARTIR DES TRANS DECALOLS-2

A - CHLORATION DES TRANS DECALOLS-2

Dans ce paragraphe nous avons rassemblé les résultats de la réaction de chloration des trans décalols-2. Nous étudierons ensuite dans le paragraphe B des caractéristiques physico-chimiques et plus particulièrement les données chromatographiques et spectrales (I.R. et R.M.N.) de ces chlorodécalines.

1°) Mélange de trans décalols-2

Pour avoir déjà de premières indications sur le comportement des trans décalols-2 nous sommes partis, tout d'abord d'un mélange de décalols, d'obtention facile, qui contenait approximativement 40 % d'isomère axial et 60 % d'isomère équatorial (dosage chromatographique).

60 g (0,4 M) de décalols sont mis à réagir avec 300 g (2,6 M) de chlorure de thionyle.

A la distillation, le fractionnement avec une colonne à bande tournante donne :

p = 30 mm Hg

1	80-100°	m = 22,8 g	
2	100-116°	m = 3 g	
3	116-122°	m = 14,6 g	Rdt : 22 %
4	résidus	m = 6 g	

Les caractéristiques trouvées pour la fraction 3, correspondent à des chlorodécalines :

n_D^{20} 1,4950

d_4^{20} 1,0128

RM trouvé 49,67
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$. 49,01

Analyse

	C %	H %	Cl %
trouvé	71,88	9,96	20,09
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$.	69,56	9,86	20,56

Nous pouvons remarquer que le rendement en dérivé halogéné est faible, comparativement au cas des décalols en position 1.

La chromatographie de la fraction 3 met aussi en évidence la présence d'octalines en faible quantité ; ceci peut expliquer la valeur légèrement trop forte trouvée pour la teneur en carbone dans l'analyse élémentaire.

2°) Trans décalol-2 axial (F = 53°)

La réaction est effectuée avec 23 g (0,15 M) de trans décalol-2 axial et 120 g (1 M) de chlorure de thionyle.

Nous avons distillé le produit obtenu.

p = 32 mm Hg

1	86-87°	m = 7 g	
2	87-116°	m = 0,6 g	
3	118-122°	m = 4,4 g	Rdt : 17 %
4	résidus	m = 3 g	

La fraction 3 correspond, d'après son point d'ébullition à de la chlorodécaline, mais l'analyse chromatographique

révèle la présence d'octalines comme impuretés. Aussi cette fraction 3 est distillée à nouveau avec une colonne à bande tournante (Haage).

On obtient ainsi une chlorodécaline qui possède les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} 1,4959

d_4^{20} 1,0204

RM trouvé 49,36
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 49,01

Dosage de chlore

trouvé 20,13
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 20,56

3°) Trans décalol-2 équatorial (F = 75°)

Par action de 21 g (0,14 M) de trans décalol-2 équatorial avec 100 g (0,84 M) de chlorure de thionyle, on obtient, finalement, pour le produit de la réaction, le fractionnement suivant :

p = 32 mm Hg

1	75-80°	m = 7,2 g	
2	80-120°	m = 0,55g	
3	120-124°	m = 6,1 g	Rdt : 25 %
4	résidus	m = 3 g	

La chlorodécaline (fraction 3) contient des octalines comme le montre l'analyse chromatographique. Par distillation avec une colonne à bande tournante (Haage) on recueille une chlorodécaline qui possède les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} 1,4924

d_4^{20} 1,0103

RM trouvé 49,60
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 49,01

Dosage de chlore Cl %

trouvé 20,34
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 20,56

B - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES CHLORODECALINES OBTENUES

1°) Chromatographie en phase gazeuse

Nous n'avons pas pu établir de dosage des différents isomères par chromatographie analytique. Mais contrairement au cas des trans chloro-1-décalines, nous avons réussi à mettre en évidence la présence des deux trans chloro-2-décalines isomères (axiale et équatoriale) avec un appareil Perkin Elmer 154 D équipé de colonnes contenant de l'"UCON OIL LB 550 X" comme phase stationnaire.

- Analyse avec un appareil Griffin and George

a) Chlorodécalines dérivées du mélange des trans décalols-2

Le chromatogramme obtenu (Fig.1, p.117) montre la présence de deux pics, le premier correspond par sa position au pic donné par la trans chloro-9-décaline (Fig.2, p.117), le second pic, très large, possède un épaulement, et se situe à peu près à l'endroit du pic donné par les trans chloro-1-décalines (Fig.3, p.117).

CHROMATOGRAMMES

des CHLORODECALINES dérivées des trans DECALOLS 2

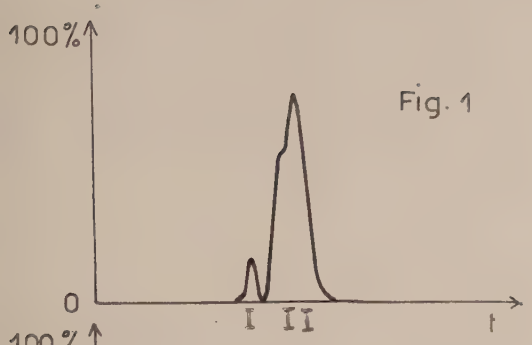


Fig. 1

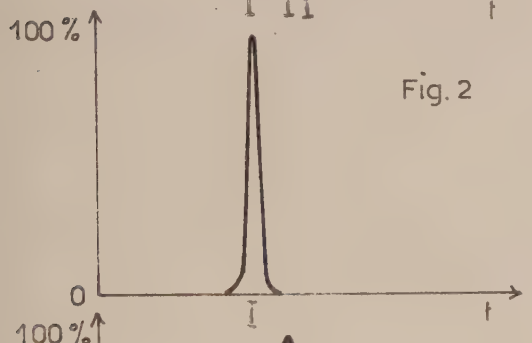


Fig. 2

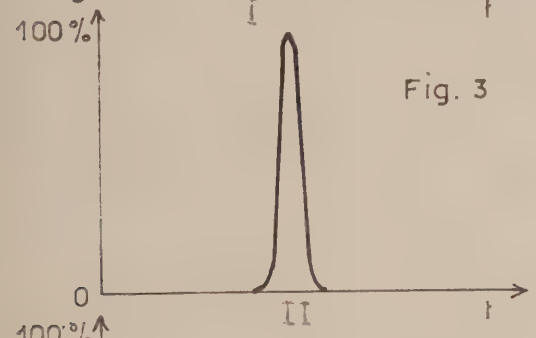


Fig. 3

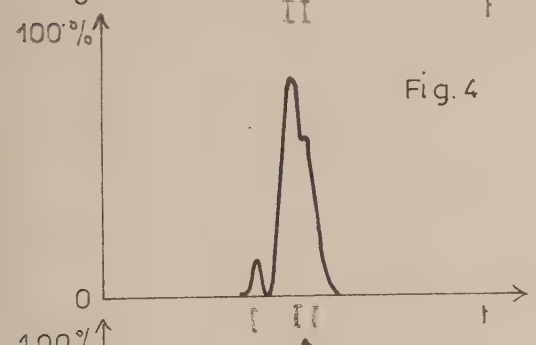


Fig. 4

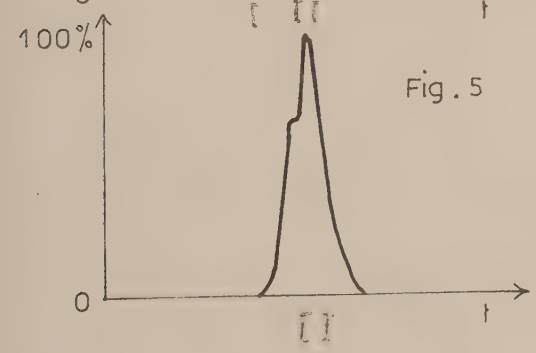


Fig. 5

Appareil :

GRIFFIN GEORGE VPC Mark II B

Colonnes :

Carbowax 1500 (10%) Chromosorb 35-80 mesh

Gaz vecteur : N_2

T 113°

P { entrée 678 mm Hg
P { sortie 445 mm Hg

débit 1,5 l/h

b) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-2 axial

Nous observons les deux pics précédents, le second pic très large montre un épaulement dans la partie descendante du pic (Fig.4, p.117).

c) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-2 équatorial

Nous notons un seul pic, qui correspond au second des deux pics donnés par les trans décalols-2 précédents. Ce pic très large présente un épaulement dans sa partie ascendante (Fig.5, p.117).

- Analyse avec un appareil Perkin Elmer 154 D

Nous avons également utilisé un appareil Perkin Elmer 154 D (gaz vecteur : He).

Avec des colonnes de "Carbowax 1500", nous n'avons pas obtenu une meilleure résolution (épaulement analogue à celui observé avec l'appareil Griffin and George).

Par contre avec des colonnes de "UCON OIL LB-550 X", nous avons réussi une meilleure résolution du second pic pour lequel nous avions observé un épaulement à peine marqué.
La chlorodécaline du trans décalol-2 équatorial donne deux pics larges, (Fig.A, p.117) mais dont les sommets sont suffisamment bien résolus pour que l'on puisse déduire que cette chlorodécaline contient deux isomères.

Dans le cas de la chlorodécaline du trans décalol-2 axial, nous obtenons deux pics identiques aux précédents (Fig.B, p.117), mais nous ne retrouvons pas le premier pic observé avec l'appareil Griffin and George. Parallélement, le chromatogramme présente également deux autres pics qui correspondent, étant donné leur position, à un mélange d'octalines (Fig.C, p.117) la seule éventualité est que la trans chloro-9-décaline que nous avons décelée avec l'appareil Griffin and

George se soit décomposée quand on opère avec un appareil Perkin Elmer. Nous avons déjà observé de tels résultats avec les chloro-9-décalines, qui se décomposent lorsqu'elles sont analysées avec l'appareil Perkin-Elmer 154 D dans lequel les injections sont faites à des températures beaucoup plus élevées (opération sous pression).

- Conclusion

La chromatographie ne nous a donc pas permis d'effectuer une analyse quantitative des différents isomères contenus dans les chlorodécalines ; elle permet, toutefois, de noter que la chlorodécaline obtenue à partir du trans décalol-2 équatorial semble constituée de deux isomères ; quant au trans décalol-2 axial, il conduit, à côté de ces deux isomères, à un autre dérivé qui, nous paraît être de la trans chloro-9-décaline.

2°) Spectrographie infra-rouge

Comme pour les autres chlorodécalines, nous avons analysé, plus particulièrement la région 800-600 cm^{-1}.

a) Chlorodécalines dérivées du mélange des trans décalols-2

Nous obtenons les bandes suivantes :
762 cm^{-1} ; 748 cm^{-1} ; 742 cm^{-1} ; 715 cm^{-1}.

La bande à 742 cm^{-1}, que nous avons trouvée être caractéristique de la liaison C-Cl dans la trans chloro-9-décaline confirme donc la présence de ce dérivé que nous avions repéré par chromatographie.

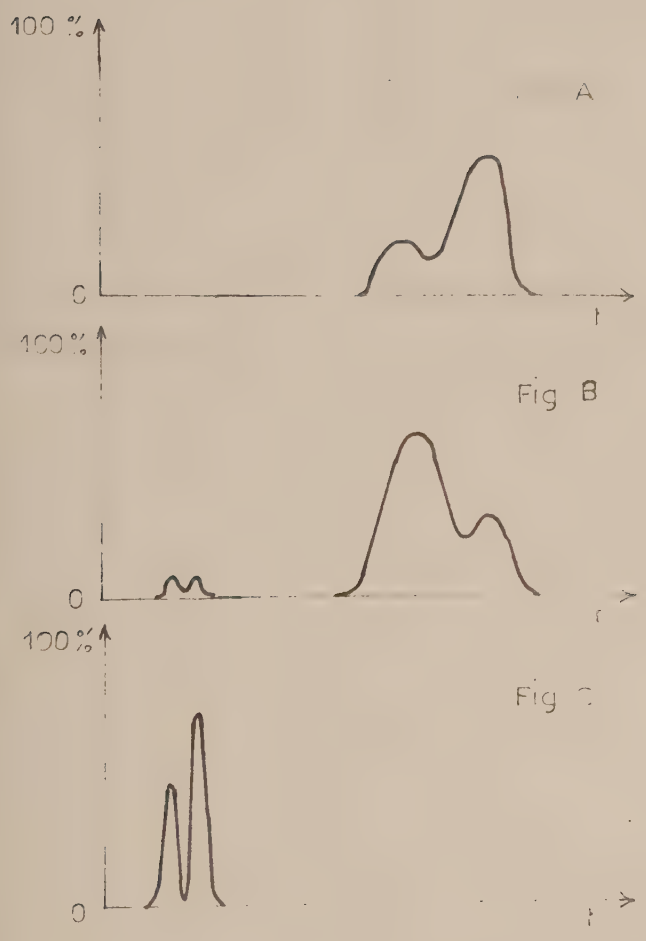
b) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-2 axial

Le spectre (I) (p. 123) présente les mêmes bandes que le mélange précédent
762 cm^{-1} ; 748 cm^{-1} ; 742 cm^{-1} ; 715 cm^{-1}.

Le trans décalol-2 axial donne, donc, de la trans

CHROMATOGRAMMES

des CHLORODECALINES dérivées des trans DECALOLS 2 axial et équatorial



Appareil :

PERKIN ELMER 154D

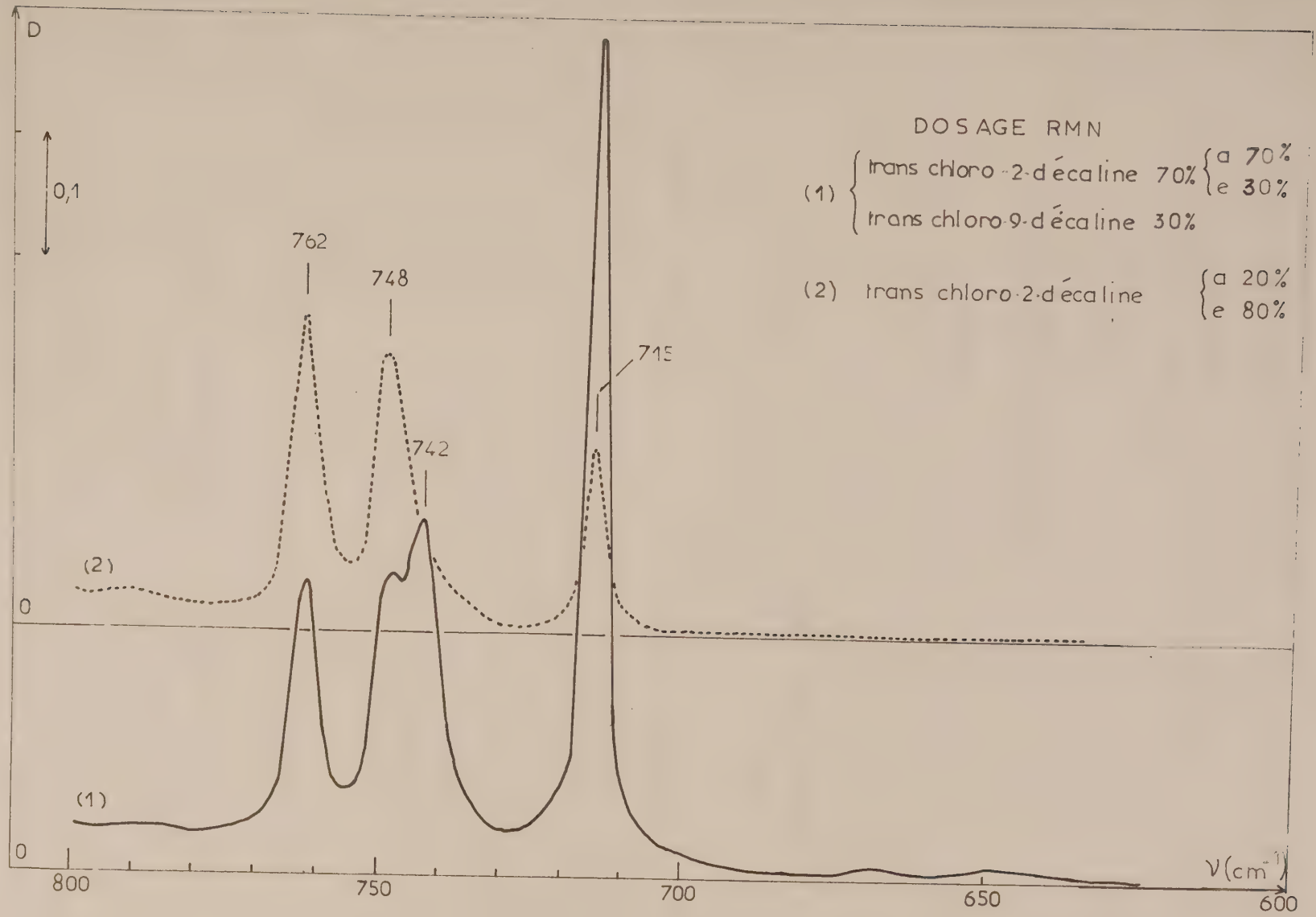
Colonnes :

RX - Ucon oil Lb 550 X - Chromosorb

Gaz vecteur : He

T 116°

P 15 psi



(1) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-2 axial dans le sulfure de carbone

(2) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-2 équatorial dans le sulfure de carbone

Spectromètre PE 521

chloro-9-décaline.

c) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-2 équatorial

Le spectre (2) (p.123) présente seulement dans la région qui nous intéresse les trois bandes :

762 cm^{-1} ; 748 cm^{-1} ; 715 cm^{-1}.

3°) Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire nous a apporté les éléments d'information complémentaires, qui tout en confirmant les conclusions tirées de la chromatographie et de la spectrographie infra-rouge, ont permis d'effectuer les dosages des différents isomères contenus dans chaque chlorodécaline et d'attribuer à chaque isomère ses caractéristiques spectrales en I.R. et en R.M.N.

a) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-2 équatorial

Le spectre R.M.N. met en évidence deux massifs situés à 3,8 ppm et à 4,5 ppm, qui, par analogie avec ce que nous avons vu dans le cas des trans chloro-1-décalines, paraissent correspondre aux deux isomères équatorial et axial de la trans chloro-2-décaline : le massif à 3,8 ppm est attribuable au proton axial, c'est-à-dire à la chlorodécaline équatoriale, le massif à 4,5 ppm correspondant au proton équatorial de la chlorodécaline axiale.

L'intégration relative des intensités donne :

80 % de trans chloro-2-décaline équatoriale

20 % de trans chloro-2-décaline axiale

L'intégration totale des deux massifs par rapport au massif d'ensemble qui fait intervenir tous les autres protons

de la molécule donne un rapport de 1/17 qui correspond bien aux trans chloro-2-décalines.

b) Chlorodécalines dérivées du trans décalol-2 axial

Dans le spectre, nous retrouvons les deux massifs à 3,8 ppm et à 4,5 ppm.

Leur intégration relative donne les proportions suivantes :

70 % de trans chloro-2-décaline axiale
30 % de trans chloro-2-décaline équatoriale

L'intégration totale des deux massifs par rapport au massif d'ensemble de tous les autres protons de la molécule donne un rapport de 0,7/17 seulement.

Ceci montre que la trans chloro-2-décaline ne représente que 70 % du mélange des chlorodécalines.

Le défaut de 0,3 proton est attribuable à la présence de la structure trans chloro-9-décaline, qui se trouverait donc dans ce mélange dans la proportion de 30 % environ.

4°) Conclusions

De ce qui précède, il semble que l'on puisse dégager les conclusions suivantes :

- La chloration du trans décalol-2 équatorial conduit à une forte rétention de configuration, de l'ordre de 80 %. ceci montre que la réaction à partir du chlorosulfite intermédiaire évolue surtout, mais pas exclusivement, suivant un mécanisme SNi avec rétention de structure. Nous retrouvons ici un résultat analogue à celui que nous avons observé pour la chlorodécaline dérivée du trans décalol-1 équatorial.

- Dans le cas de l'halogénation du trans décalol-2 axial, la rétention de structure est beaucoup plus faible

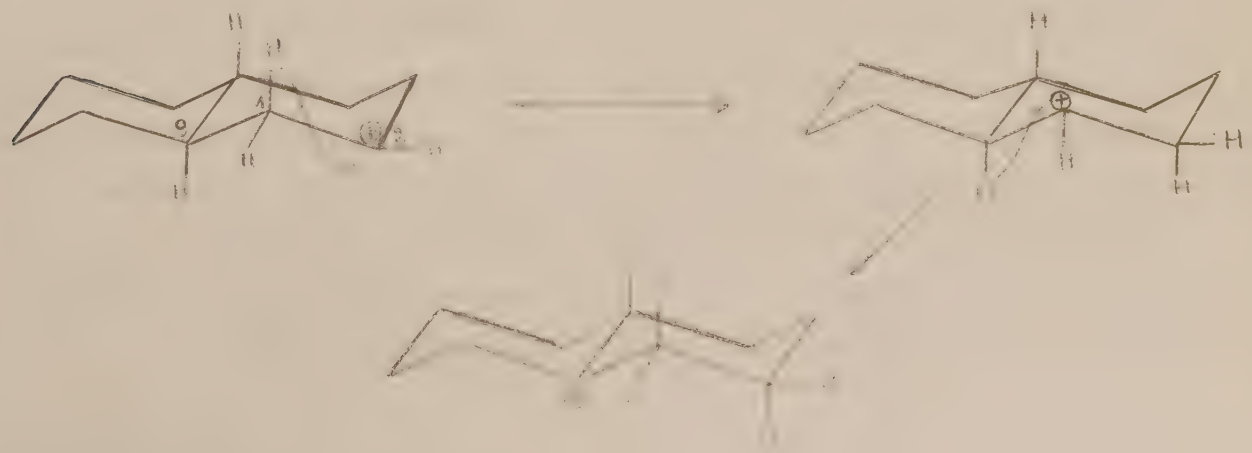
(de l'ordre de 49 % , par rapport à l'ensemble des chlorodécalines) ; et à côté d'une faible inversion de structure, nous constatons la formation d'une chlorodécaline isomère évaluée à 30 % environ ; la trans chloro-9-décaline dont la présence est assez inattendue.

- La formation de ce dérivé chloré tertiaire est peut-être explicable en faisant intervenir un mécanisme SN1.

En effet, si un tel mécanisme se manifeste, on peut prévoir que le carbocation où la charge(positive)est en position 2, est moins stable qu'un carbocation où la charge est en position 9 puisqu'il s'agit alors d'un carbocation tertiaire.

Dans la mesure où le carbocation à charge (positive) en 2 donne un carbocation à charge (positive) en position 1, nous devons nous attendre, d'après ce que nous avons vu dans le cas de la chloration des décalols-1, à ce qu'il se forme un dérivé 9.

L'absence totale de chlorodécaline en position 1 qui dériverait d'un carbocation à charge positive en 1 est peut-être à rapprocher de ce que nous avons observé dans le cas de la chloration du décalol-1 axial, de telle sorte qu'il nous semble que l'on peut éventuellement interpréter les résultats actuels en faisant intervenir un mécanisme SN1 et les transpositions suivantes :



- En ce qui concerne la spectrographie infrarouge des chloro-2-décalines, les trois bandes :

$$762\ cm^{-1}\ ;\ 748\ cm^{-1}\ ;\ 715\ cm^{-1}$$

ont des fréquences compatibles avec des vibrations ν(C-Cl).

Nous avons vu dans l'étude spectrale précédente que l'halogénation de chacun des trans décalols-2 isomères produit une proportion supérieure de chloro-2-décaline de même structure que de chlorodécaline de structure inverse.

Or si nous considérons les spectres I.R de ces deux mélanges (p.123) de chlorodécalines, nous pouvons constater que la bande à 762 cm^{-1} conserve pratiquement la même intensité dans les deux cas. Il semblerait alors que l'on puisse l'associer à une vibration de structure de la molécule, et dans ce cas son intensité ne dépendrait pas des proportions relatives des deux chloro-2-décalines stéréoisomères. Nous observons en même temps que les intensités relatives des deux bandes à 748 cm^{-1} et 715 cm^{-1} varient de la même manière que les proportions des deux dérivés chlorés en position 2 (spectres (1) et (2), P.123).

Dans ces conditions, les bandes à 748 cm^{-1} et 715 cm^{-1} représenteraient les vibrations de valence ν(C-Cl) des deux dérivés chlorés considérés.

D'une manière générale, il a été trouvé dans divers composés cyclohexaniques (48) que la fréquence de vibration ν(C-Cl) de l'isomère axial est plus basse que la fréquence de vibration ν (C-Cl) de l'isomère équatorial.

Ceci semble entraîner que la bande à 715 cm^{-1} est attribuable à la trans chloro-2-décaline axiale. Nous verrons, d'ailleurs que l'étude de la déchlorhydratation du mélange de ces chloro-2-décalines confirme cette attribution.

La bande à 748 cm^{-1} correspond donc à la vibration ν(C-Cl) de la trans chloro-2-décaline équatoriale.

Bien que nous ne connaissions pas les coefficients d'extinction de ces bandes, nous remarquons que les spectres (1) et (2), (P.123) présentent pour les bandes à 748 cm^{-1} et 715 cm^{-1} des intensités relatives qui semblent en bon accord avec ces attributions et les résultats des dosages par R.M.N.

C - CONFIRMATION DES ATTRIBUTIONS SPECTRALES DES TRANS CHLORO-2-DECALINES

Quel que soit le trans décalol-2 de départ, la trans chloro-2-décaline qui se forme est un mélange de forme axiale et équatoriale ; comme nous l'avons fait observer, la rétention de configuration n'est donc pas totale.

Pour achever d'établir les attributions des caractéristiques des différents isomères, nous avons opéré de la même manière que dans le cas des trans chloro-1-décalines (p111).

La séparation par distillation fractionnée ou par voie chromatographique n'a pas été possible. Aussi avons nous soumis le mélange des trans chloro-2-décalines à une déchlorhydratation avancée, par le potasse alcoolique, de façon à éliminee l'isomère axial.

La chlorodécaline résiduelle a été soigneusement fractionnée par distillation, au moyen d'une colonne Haage pour en éliminer les octalines qui s'étaient formées au cours de l'opération.

Le spectre R.M.N. ne possède plus que le massif à 3,8 ppm ; en infra-rouge la bande à 715 cm^{-1} a disparu ; résultats tout à fait conformes à ce que l'on attendait.

- Trans chloro-2-décaline équatoriale.

Caractéristiques

E_{25} 118-118,5°

n_D^{20} 1,4909

d_4^{20} 1,0108

RM trouvé 49,41
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ .. 49,01

Analyse

	C %	H %	Cl %
trouvé	70,30	10,09	20,38
calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$ ..	69,56	9,86	20,56

Spectrographie

en R.M.N. : proton axial à 3,8 ppm
en I.R. : bande ν (C-Cl) à 748 cm^{-1}.

Par suite, nous pouvons attribuer à la trans chloro-2-décaline axiale les caractéristiques spectrales suivantes :

en R.M.N. : proton équatorial à 4,5 ppm
en I.R. : bande ν (C-Cl) à 715 cm^{-1}.

DONNEES SPECTRALES DES CHLORODECALINES ETUDIEES

Isomère	Structure	ν (C-Cl) (cm^{-1})	δ en p.p.m. Réf. T.M.S.
Chloro-9-décaline	trans	742	
Chloro-9-décaline	cis	754	
Chloro-1-décaline	trans-axiale	685	4,2
Chloro-1-décaline	trans-équatoriale	737	3,5
Chloro-2-décaline	trans-axiale	715	4,5
Chloro-2-décaline	trans-équatoriale	748	3,8

- T R O I S I E M E P A R T I E -

APPLICATION DES DONNEES STEREOCHIMIQUES ACQUISES DANS LA DEUXIEME PARTIE A L'ETUDE DES REACTIONS D'ELIMINATION DES TRANS CHLORODECALINES AINSI QU'A L'ETUDE DE LA STRUCTURE STERIQUE DES CHLORODECALINES FORMEES PAR CHLORATION DIRECTE DE LA TRANS DECALINE

- CHAPITRE PREMIER -

ETUDE DES DECHLORHYDRATATIONS DES TRANS CHLORO-1 ET TRANS CHLORO-2 DECALINES ISOMERES

Nous avions observé dans la première partie de notre travail que la déchlorhydratation par l'aniline et par la potasse conduisait à des mélanges différents d'octalines.

Comme la chlorodécaline obtenue par chloration directe de la trans décaline contient un mélange d'isomères, nous avons voulu étudier le comportement des trans chloro-1 et trans chloro-2-décalines lors de leur déchlorhydratation par l'aniline et par la potasse, afin de comparer ensuite tous les résultats obtenus.

Les analyses chromatographiques des mélanges d'octalines que nous avons étudiées ont été effectuées sur un appareil Perkin Elmer 154 D, nous avons opéré avec des colonnes de silicone et utilisé l'hydrogène comme gaz vecteur.

D'autre part, notons que, les faibles quantités ou les difficultés d'obtention de certaines chlorodécalines isomères ont limité l'étude à certaines réactions d'élimination. Nous verrons que les résultats recueillis permettent tout de même de connaître le comportement d'isomères que nous n'avions pu isoler à l'état pur (dérivés axiaux essentiellement) et permettent même de formuler déjà certaines hypothèses, confirmées ultérieurement dans le chapitre (II) sur la structure du mélange des chlorodécalines obtenu par chloration directe de la trans décaline.

I - DECHLORHYDRATATION DES TRANS CHLORO-1-DECALINES

1°) Elimination par la potasse

a) Mélange de trans chloro-1-décalines axiale et équatoriale

Nous sommes partis d'un mélange exempt d'octalines (analyse chromatographique) et contenant environ 11 % de forme axiale (dosage par R.M.N.).

Expérience

13,1 g (0,076 M) de chlorodécalines sont chauffés pendant 15 heures avec 5 g de potasse dissous dans 60 cm^3 d'éthanol absolu.

Après extraction, on obtient 11,5 g de produit brut qui sont fractionnés avec une colonne à bande tournante (Haage) :

p = 10 mm Hg

1	62-85°	m = 1,1 g
2	85-92°,5	m = 0,05 g
3	92°,5	m = 8,9 g
4	résidus	m = 0,5 g

- Etude des octalines formées

La fraction 1 est constituée par les octalines qui sont donc obtenues avec un rendement faible (11 %).

L'analyse chromatographique de cette fraction donne trois pics situés aux mêmes endroits que les pics (I), (II) et (III)

des octalines obtenues à partir des chlorodécalines de chloration directe (1ère partie p.21).

Le rapport des surfaces de ces pics donne :

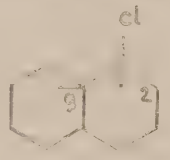
pic (I) : 30 %
pic (II) : 60 %
pic (III) : 10 %

Nous avons déjà vu que les pics (II) et (III) correspondent, respectivement, de façon nette aux octalines 1-9 et 9-10.

Par ailleurs, le pic (I) correspond à celui de l'octaline que nous avions notée (A) ; nous avions trouvé que cette octaline (A) était constituée par un mélange d'octalines 2-3 et 1-2.

Dans le cas présent, on s'attend assez peu à la formation d'octaline 2-3.

En effet, partant d'un mélange de deux trans chloro-1-décalines :

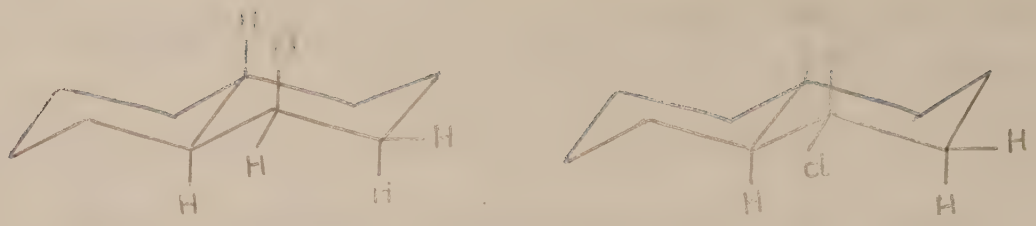


on prévoit de préférence la présence dans ce milieu des octalines 1-2, 1-9 et éventuellement 9-10 par transposition.

La comparaison des spectres infra-rouges du mélange d'octaline (A) (1-2 et 2-3), de l'octaline 1-9 et de l'octaline 9-10 avec le spectre de l'octaline (I) obtenue ici met en évidence des différences que l'on peut attribuer, semble-t-il, à l'absence de l'octaline 2-3.

Notons en particulier dans la région attribuable à des(49) γ (C-H) éthyléniques la présence ici d'une seule bande à 670 cm^{-1}

Remarquons, d'autre part, que le faible rendement en octalines paraît normal, étant donné que l'on part d'un mélange de chlorodécalines constitué essentiellement de l'isomère équatorial (équatorial : 89 % ; axial : 11 %).



Il apparaît que l'isomère équatorial doit être particulièrement défavorisé du point de vue élimination. C'est ce que semblent confirmer les résultats de l'étude suivante que nous avons faite sur la chlorodécaline récupérée.

- Etude de la chlorodécaline récupérée

La fraction 3 consiste uniquement en chlorodécaline qui n'a pas réagi (pas de trace d'octaline en chromatographie).

Le spectre infra-rouge ne possède pas de bande à 685 cm^{-1} (caractéristique de la chlorodécaline axiale), mais par contre possède une bande à 737 cm^{-1} caractéristique de la vibration (C-Cl) de la chlorodécaline équatoriale ; confirmant ceci, le spectre R.M.N. met en évidence seulement un proton axial (massif à 3,5 ppm). Finalement, nous trouvons que la chlorodécaline est uniquement constitué de la trans chloro-1-décaline équatoriale.

Si nous remarquons en plus, qu'avant déchlorhydratation, le mélange initial contenait un pourcentage de chlorodécaline axiale peu différent du pourcentage d'octalines isolées après déchlorhydratation, il semble que l'élimination se soit portée presque exclusivement sur l'isomère axial.

b) Trans chloro-1-décaline équatoriale

Dans l'opération précédente nous avons vu que le rendement en octalines est assez faible, ce qui a été attribué à la difficulté de déchlorhydratation du dérivé équatorial.

Comme nous possédons de la trans chloro-1-décaline

équatoriale pure, nous avons essayé d'étudier son comportement au cours de la déchlorhydratation.

Nous avons tout d'abord vérifié qu'en opérant dans les conditions de l'expérience précédente, l'élimination était insignifiante. Ceci nous a conduit à utiliser des conditions plus énergiques en augmentant la concentration en potasse. Nous avons aussi prolongé la durée de chauffage.

Expérience

7 g (0,04 M) de chlorodécaline additionné de 5,9 g de potasse dissous dans 70 cm^3 d'éthanol absolu sont mis au reflux pendant 25 heures.

Après réaction, on recueille 5,5 g de produit qui sont fractionnés avec une colonne à bande tournante.

p = 16 mm Hg

1	70-70°,5	m = 1,2 g
2	71-96°	m = 0,5 g
3	96°	m = 2,6 g
4	résidus	m = 0,5 g

- Etude dela fraction 1 (octaline)

L'octaline est obtenue avec un rendement de 22 % ; il demeure donc faible.

L'analyse chromatographique montre la présence d'un seul pic qui est situé exactement au même endroit que le pic (I) des octalines de référence.

Le spectre infra-rouge correspond au spectre de la trans octaline 1-2 donné par COPE (12)et présente dans notre cas, de façon très nette, dans la région des γ (C-H) éthyléniques une seule bande vers 670 cm^{-1}.

Caractéristiques de la trans octaline 1-2

n_D^{20} 1,4906

d_4^{20} 1,9193

RM trouvé 42,82
calculé pour $C_{10}H_{16}$ 42,70

spectre infra-rouge : p.

- Etude de la fraction 2

Cette fraction, intermédiaire entre l'octaline et la chlorodécaline, a été analysée par chromatographie. A côté du pic de la chlorodécaline, on observe pour l'octaline le seul pic (I).

- Fraction 3

Elle se compose de la chlorodécaline qui n'a pas réagi.

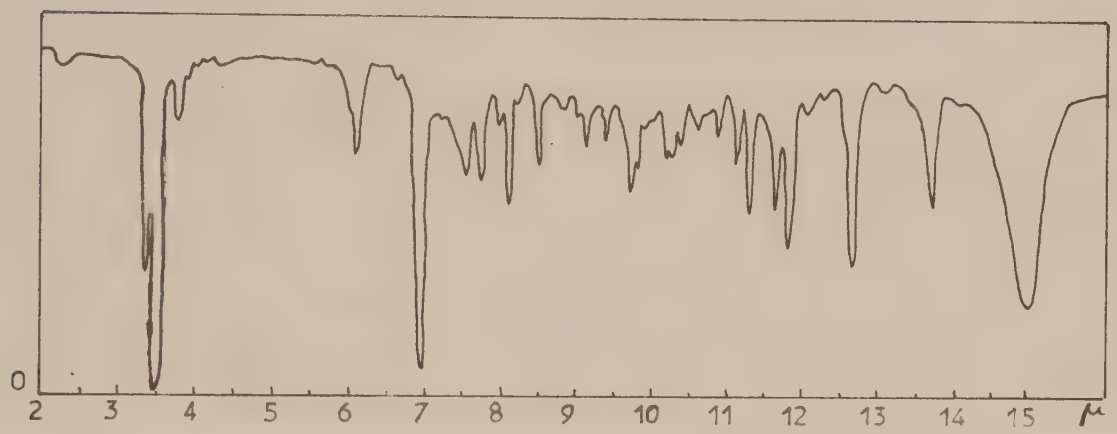
c) Conclusion

Ces résultats montrent bien que la déchlorhydratation de la chlorodécaline équatoriale est difficile.

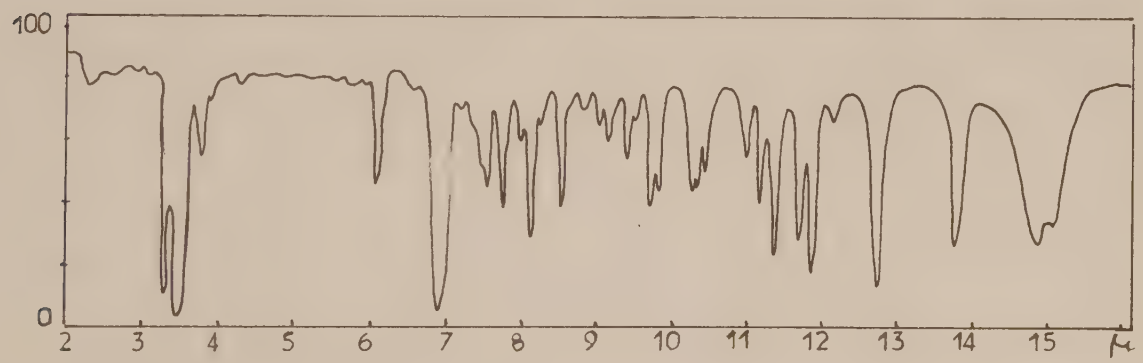
Nous constatons d'autre part, que lorsqu'elle intervient, elle conduit ici à la formation seulement d'octaline 1-2.

Par contre il est normal que la déchlorhydratation de l'isomère axial se fasse aisément, puisque dans cette structure on trouve, en positions 2 et 9, les atomes d'hydrogène situés en position "anti" par rapport à l'atome d'halogène, ce qui est particulièrement favorable à une trans élimination.

Notons toutefois que l'apparition d'octaline 9-10 semble



Octaline dérivée de la trans chloro-1 décaline équatoriale



Octaline 1-2 trans

être due à l'intervention d'un mécanisme E 1 concurrentiel (par carbocation).

2°) Elimination par l'aniline

Nous avons traité 3,8 g du mélange des trans chloro-1-décalines contenant 11 % d'isomère axial (dosage R.M.N.) par 2,4 g d'aniline.

Après chauffage, à légère ébullition pendant 3 heures, on laisse refroidir et on ajoute alors 4,1 g d'acide oxalique. Par entraînement à la vapeur, on récupère les octalines formées et la chlorodécaline qui n'a pas réagi.

L'analyse chromatographique donne pour les octalines trois pics qui sont situés aux mêmes endroits que les pics (I) (II) et (III) des octalines de référence :

pic (I)	: 15 %	trans octaline 1-2
pic (II)	: 25 %	octaline 1-9
pic (III)	: 60 %	octaline 9-10

Le chromatogramme présente aussi un pic correspondant à la chlorodécaline qui n'a pas réagi. Par calcul des surfaces respectives des différents pics, nous évaluons à environ 60 % le rendement en octalines.

Ces résultats mettent encore en évidence la formation des trois octalines 1-2, 1-9 et 9-10.

Mais comme nous l'avions observé en traitant le mélange complexe des dérivés chlorés issus de la chloration directe de la trans décaline, nous constatons ici également l'intervention dans des proportions importantes, d'une réaction avec transposition puisque nous arrivons à obtenir 60 % d'octaline 9-10.

II - DECHLORHYDRATATION DES TRANS CHLORO-2-DECALINES

A- ELIMINATION PAR LA POTASSE

1°) Mélange de trans chloro-2-décalines axiale et équatoriale

Le mélange que nous avons traité contenait environ 40 % d'isomère axial (dosage par R.M.N.) ; de plus il était exempt d'octaline (analyse chromatographique).

6 g (0,034 M) du mélange de chlorodécalines et 1,5 g de potasse dissous dans 10 cm^3 d'éthanol absolu sont chauffés, au reflux du solvant, pendant 15 heures.

Le produit extrait est fractionné avec une colonne à bande tournante.

p = 8 mm Hg

1	50-86°	m = 2 g	; Rdt : 43 %
2	88-90°	m = 0,5 g	
3	90-91°	m = 1,4 g	
4	résidus	m = 0,5 g	

- Etude de la fraction 1 (octalines)

L'analyse chromatographique montre pour les octalines la présence de trois pics qui se situent aux mêmes endroits que les pics (1), (II) (III) des octalines, de référence, dans les proportions suivantes :

pic (I)	: 92 %
pic (II)	: 6 %
pic (III)	: 2 %

Il se forme donc à côté de faibles quantités d'octalines, pic 1-9 ; pic (II), et 9-10, pic (III) essentiellement des octalines 1-2 et 2-3. On trouve en effet, un infrarouge, dans la région des γ (C-H) de systèmes éthyléniques (49) deux bandes situés vers 670 et 660 cm^{-1}. La bande à 670 cm^{-1} ayant déjà été attribuée à l'octaline 1-2, il s'ensuit que la bande à 660 cm^{-1} paraît être attribuable à l'octaline 2-3.

- Etude de la fraction 3

Cette fraction se compose essentiellement de trans chloro-2-décaline équatoriale n'ayant pas réagi, et comme le rendement en octalines est du même ordre de grandeur que le pourcentage de dérivé chloré axial dans le mélange initial de chlorodécalines, nous en déduisons que la potasse a surtout réagi, pratiquement, sur la trans chloro-2-décaline axiale.

2°) Trans chloro-2-décaline équatoriale

Nous avons fait les mêmes observations que dans le cas de la trans chloro-1-décaline équatoriale ; d'où l'augmentation de la concentration en potasse et de la durée de chauffage pour réaliser la déchlorhydratation.

La très faible quantité de trans chloro-2-décaline que nous possédions nous a obligé à faire une étude en chromatographie et en infra-rouge sur l'ensemble du produit de la réaction.

Nous avons mis au reflux pendant 25 heures 0,5 g de chlorodécaline équatoriale avec 1 g de potasse dissous dans 10 cm^3 d'éthanol absolu.

Le chromatogramme présente, dans la région où se situent les octalines, essentiellement un pic correspondant au pic (I) suivi de deux faibles massifs sortant aux mêmes endroits que les pics (II) et (III) des octalines de référence.

pic (I) : 98 %

Les octalines 1-9 et 9-10 représentées par les pics (II) et (III) se trouvent approximativement dans le rapport :

$$\frac{\% \text{ octaline 1-9}}{\% \text{ octaline 9-10}} \simeq 2$$

Le spectre infra-rouge présente les bandes caractéristiques de l'octaline (A) (octalines 1-2 et 2-3).

3°) Conclusion

La déchlorhydratation de la trans chloro-2-décaline axiale se fait facilement ce qui est normal puisque dans cette structure on trouve en position 1 et 3 des atomes d'hydrogène situés en position "anti" par rapport à l'atome d'halogène, cas particulièrement favorable à la trans élimination. Notons, qu'à côté des octalines 1-2 et 2-3, il se forme aussi les octalines isomères 1-9 et 9-10 qui semblent être dues à un mécanisme E_1 concurrentiel.

Même dans le cas de la déchhlorhydratation de la trans chloro-2-décaline équatoriale, ce qui est d'ailleurs difficile, nous constatons la présence d'octalines 1-9 et 9-10, toutefois la proportion en est très faible (environ 2 % pour l'ensemble des deux octalines). La présence de traces de ces deux octalines ne nous paraît pas pouvoir être attribuée nécessairement à l'intervention d'un mécanisme E_1, car elles peuvent aussi, être dues, au moins, partiellement , à la présence de faible quantité de chloro-2-décaline axiale qui aurait subsistée après le premier traitement à la potasse

Nous verrons ultérieurement que la déchlorhydratation des trans chloro-1 et trans chloro-2-décalines équatoriales rigoureusement exemptes d'octalines ne donne pas d'octalines 1-9 et 9-10. Ce qui permettra de confirmer les hypothèses que nous venons de faire au sujet de la trans chloro-2-décaline équatoriale

B - ELIMINATION PAR L'ANILINE

Nous avons fait réagir 3 g du mélange de trans chloro-2-décalines (40 % de forme axiale) avec 1,8 g d'aniline.

L'analyse chromatographique du mélange obtenu a donné:

pic (I)	:	84 %
pic (II)	:	5 %
pic (III)	:	11 %

L'aniline conduit donc seulement à environ 16 % d'octalines 1-9 et 9-10.

- Conclusions

Les structures trans chloro-2-décalines axiale et équatoriale conduisent essentiellement à la formation d'octalines 1-2 et 2-3.

Dans le cas surtout de la déchlorhydratation par l'aniline, il se forme aussi des octalines 1-9 et 9-10. Toutefois on retrouve que la structure trans chloro-2-décaline axiale est, comme pour les chloro-1-décalines, la plus favorable à l'intervention d'une élimination avec transposition (formation d'octalines 1-9 et 9-10) ; cependant ces transpositions demeurent encore assez limitées ici.

III - DECHLORHYDRATATION DU MELANGE DES CHLORODECALINES OBTENU PAR CHLORATION DIRECTE DE LA TRANS DECALINE

Dans la première partie de notre travail, nous avions constaté que la déchlorhydratation du mélange des chlorodécalines obtenu par chloration directe de la trans décaline conduisait à la formation des quatre octalines isomères que ce soit avec l'aniline ou que ce soit avec la potasse.

La connaissance, à présent, du comportement des différentes trans chloro-1 et trans chloro-2-décalines nous donne la possibilité d'interpréter les diverses éliminations que nous avions observées avec le mélange de chlorodécalines obtenu par chloration directe de la trans décaline.

A - CHLORODECALINES OBTENUES PAR CHLORATION DE LA TRANS DECALINE

Rappelons les pourcentages en octalines obtenues à partir de ce mélange de chlorodécalines :

	pic (I)	pic (II)	pic (III)
Aniline	39	16	45
Potasse	52	35	13

- En ce qui concerne la déchlorhydratation par l'aniline, rappelons que la forte proportion d'octaline 9-10 formée - pic (III) - a paru être liée à l'intervention de mécanismes d'élimination de type E_1 donnant des carbocations dont la charge positive est capable de migrer en position 9. Nous avons observé que les dérivés chlorés en position 1 donnaient le plus facilement une telle trans position.

- Le cas qui nous a paru le plus intéressant est celui de la déchlorhydratation par la potasse; nous avons observé que les chlorodécalines axiales donnent avec une très grande facilité des réactions d'élimination avec peu de transposition, ce qui est compatible avec une prédominance de trans élimination par mécanisme E_2. Remarquons d'ailleurs que le mélange des chlorodécalines de déparr contenant environ 40 à 45 % de structure axiale (ainsi que nous le verrons par dosage en R.M.N.) conduit à des octalines avec un rendement de l'ordre de 43 % ; ce résultat est à rapprocher des observations que nous avons faites en ce qui concerne la faible réactivité des formes équatoriales en présence de potasse. Il ne paraît donc pas invraisemblable d'envisager ici que ce soient surtout les structures axiales qui soient intervenues.

Conformément à ceci, les chlorodécalines qui n'ont pas réagi après ce traitement présentent un spectre infrarouge dans lequel sont absentes les bandes à 715 cm^{-1} et 685 cm^{-1} caractéristiques des dérivés chlorés axiaux en positions 2 et 1.

B - CHLORODECALINES RECUPEREES

Les chlorodécalines qui n'ont pas réagi au premier traitement de la potasse et de l'aniline ont été soumises, chacune, à un traitement nouveau par de la potasse. Les

mélanges d'octalines obtenus après ces deux opérations, donnent en chromatographie les résultats suivants :

pic (I) : 84 à 89 %
pic (II) : 10 à 13 %
pic (III) : 1 à 3 %

Or nous avons remarqué dans la déchlorhydratation par la potasse de la trans chloro-1-décaline équatoriale l'absence des octalines 1-9 et 9-10, et seulement de très faibles quantités ($\simeq$ 2 %) dans celle de la trans chloro-2-décaline équatoriale.

Les chlorodécalines qui n'ont pas réagi à ce second traitement ont été fractionnées très soigneusement avec une colonne à bande tournante.

Après nous être assuré qu'elles étaient exemptes d'octalines, nous les avons traitées à nouveau par de la potasse alcoolique.

L'analyse chromatographique du produit obtenu donne pour les octalines un seul pic situé à la même position que le pic (I). Son spectre infra-rouge met en évidence la présence de certaines bandes attribuables aux octalines 1-2 et 2-3.

C- CONCLUSION

En résumé les résultats dans ce chapitre ainsi que dans la première partie laissaient prévoir un faible pourcentage de chloro-9-décaline et surtout la formation de chloro-1 et chloro-2 décalines axiales et équatoriales dans le produit de chloration directe de la trans décaline. Dans le chapitre suivant nous verrons que nous avons pu confirmer ces résultats et déterminer même les pourcentages des différentes chlorodécalines formées.

- CHAPITRE II -

ETABLISSEMENT DE LA COMPOSITION DU MELANGE DE CHLORODECALINES OBTENU PAR CHLORATION DIRECTE DE LA TRANS DECALINE

Dans la première partie de notre travail, nous avons préparé des chlorodécalines par chloration directe de la trans décaline, et essayé de repérer les positions de l'atome d'halogène au moyen des octalines formées par la déchlorhydratation de ces chlorodécalines. Les différentes réactions d'élimination nous ont permis de déceler les positions possibles de l'atome de chlore, mais les résultats obtenus se sont révélés insuffisants pour déterminer avec certitude la nature exacte des chlorodécalines formées.

Aussi, avons-nous envisagé, à partir des trans décalols stéréoisomères où le groupe OH est situé respectivement dans les positions 9, 1 et 2 la préparation des chlorodécalines correspondantes. Nous avons ainsi établi les propriétés et les caractéristiques physico-chimiques des différentes chlorodécalines obtenues.

Dans ce chapitre nous allons nous servir de l'ensemble des renseignements recueillis pour établir la nature et les proportions des diverses chlorodécalines obtenues par chloration directe de la trans décaline.

C'est ainsi que nous avons entrepris une étude physico-chimique systématique en employant la chromatographie en phase gazeuse, la spectrographie infra-rouge et la résonance magnétique nucléaire. Pour ce qui est de cette

dernière méthode, il a été nécessaire d'utiliser un "Varian H A 100" aimablement mis à notre disposition par la Société VARIAN.

ETUDE DES CHLORODECALINES

1°) Analyse chromatographique

Nous avions observé précédemment que la chromatographie en phase gazeuse sur "Silicone", si elle est efficace pour la séparation des décalines et des octalines, ne conduisait à aucun résultat intéressant dans le cas des chlorodécalines.

Par contre, le "Carbowax 1500" a permis une séparation partielle des différentes chlorodécalines obtenues à partir des décalols. C'est pourquoi nous avons tout d'abord effectué l'analyse chromatographique des chlorodécalines de chloration directe, dans les mêmes conditions opératoires.

Le chromatogramme présente deux pics dont le rapport des surfaces donne environ :

Pic (I) : 4 %

Pic (II) : 96 %

L'étude effectuée précédemment permet de remarquer que :

- Le pic (I) occupe la position de la trans chloro-9-décaline.
- Le pic (II), très large sort au niveau des trans chloro-1 et trans chloro-2-décalines et éventuellement aussi de la cis chloro-9-décaline.

2°) Spectrographie infra-rouge

Le spectre possède dans la région 800-600 cm^{-1}

les bandes de fréquences suivantes :

(762 cm^{-1}) ; 748 cm^{-1} ; 737 cm^{-1} ; 715 cm^{-1} ; 685 cm^{-1}.

En somme, nous trouvons toutes les bandes caractéristiques des trans chloro-1 et chloro-2 décalines axiales et équatoriales.

La chlorodécaline contient donc les dérivés halogénés en position 1 et 2, ce qui confirme le résultat obtenu par DAUBEN et TWEIT (8).

D'après l'analyse chromatographique, le mélange doit renfermer aussi la trans chloro-9-décaline. Or la liaison C-Cl relative à cet isomère se manifeste en infra-rouge par une bande à 742 cm^{-1} mais, étant donné la faible quantité (environ 4 %) décelée par le dosage chromatographique, il semble normal que la bande caractéristique à 742 cm^{-1} n'apparaisse pas car elle doit être dissimulée dans le massif d'absorption à 737 cm^{-1} et à 748 cm^{-1}.

Quant à la présence éventuelle de la cis chloro-9-décaline, elle paraît improbable puisqu'on n'observe pas dans le spectre la bande à 639 cm^{-1} qui est associée à cet isomère comme nous l'avons noté antérieurement.

3°) Identification de la trans chloro-9-décaline par spectrographie infra-rouge.

De manière à montrer de façon plus sûre la présence de la trans chloro-9-décaline nous avons fractionné le mélange des chlorodécalines avec une colonne Haage à bande tournante.

Les fractions recueillies en début de distillation ont été analysées en chromatographie. Nous avons constaté une augmentation très nette de l'intensité du pic (I) par

rapport au pic (II). De plus, le spectre infra-rouge présente à côté des bandes à 715 cm^{-1} et 685 cm^{-1}, une bande vers 743 cm^{-1} ; l'absence de pic à 748 et 737 cm^{-1} semble attribuable à la présence du pic à 742 cm^{-1} de la trans chloro-9 décaline qui se trouverait en quantité non négligeable dans ces têtes de distillation, ce dérivé étant plus volatil que les isomères en 2 et 1. Par ailleurs, nous ne trouvons pas les bandes à 754 cm^{-1} ni à 639 cm^{-1} de la cis chloro-9-décaline.

Ces résultats permettent donc d'apporter une preuve supplémentaire de l'existence de la trans chloro-9-décaline dans le mélange des chlorodécalines.

4°) Résonance magnétique nucléaire

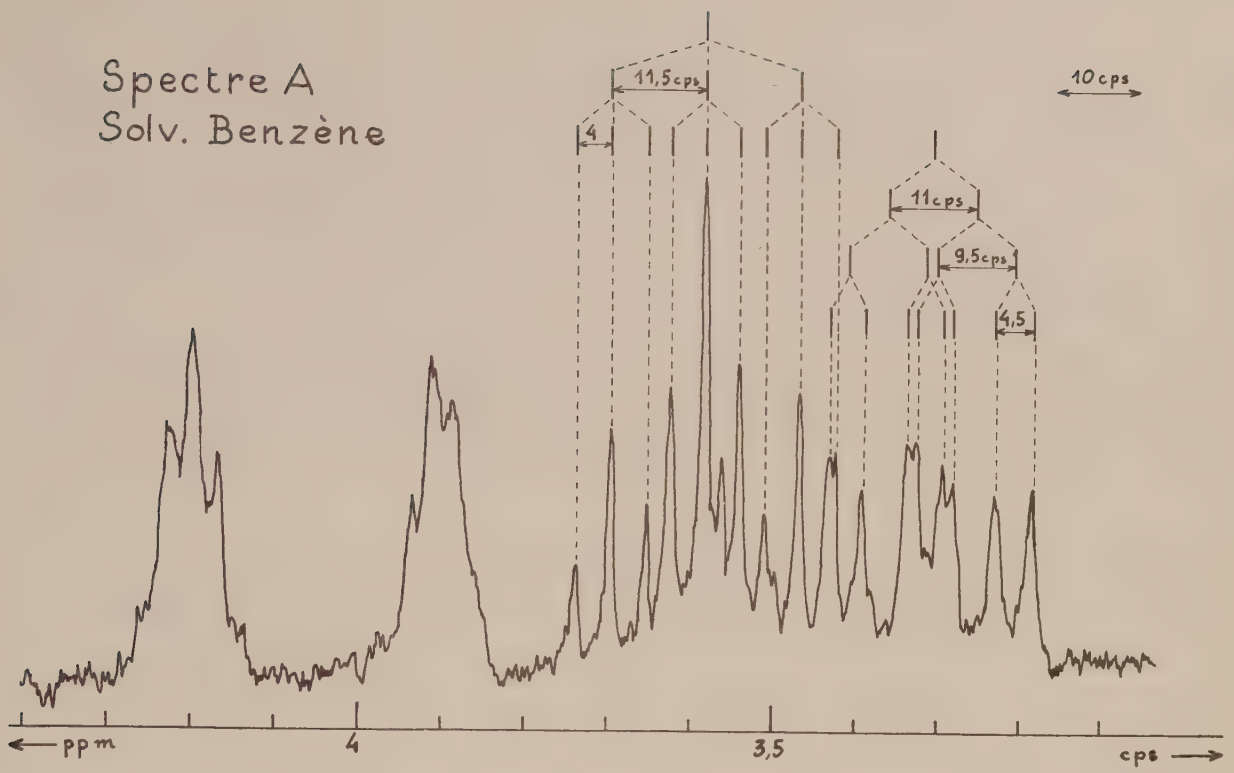
Le spectre R.M.N. des chlorodécalines mises en solution dans du chloroforme deutéré a été enregistré avec un appareil "Varian H A 100".

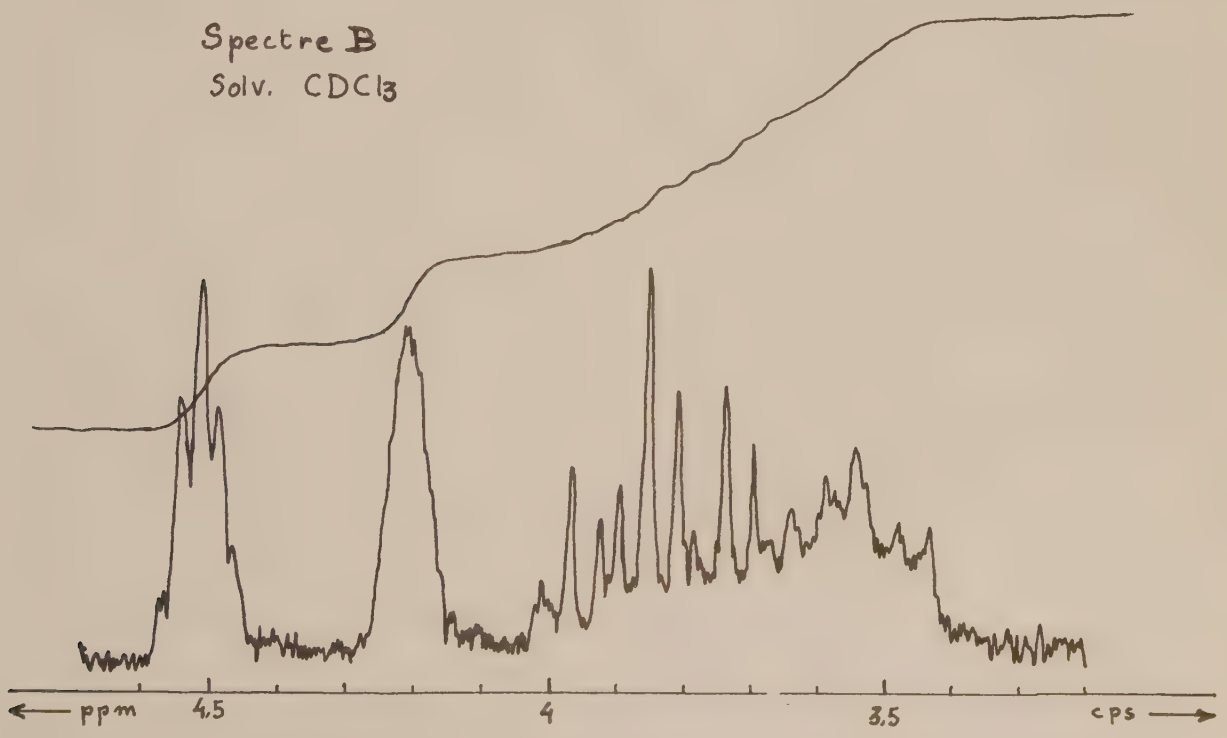
Nous constatons que la présence du solvant ne fait pratiquement pas varier la position des protons dont les attributions respectives sont établies de la manière suivante (Fig. B) ;

trans chloro-2-décaline axiale : massif centré à 4,52 ppm
trans chloro-2-décaline équatoriale : massif centré à 3,86 ppm
trans chloro-1-décaline axiale : massif centré à 4,21 ppm
trans chloro-1-décaline équatoriale : massif centré à 3,56 ppm.

Les dérivés chlorés axiaux pour lesquels les protons étudiés sont équatoriaux font intervenir des couplages faibles ; ils se manifestent par les deux massifs bien séparés centrés à 4,52 et 4,21 ppm.

En ce qui concerne les dérivés chlorés équatoriaux, les protons étudiés sont axiaux, et dans ce cas les couplages qui interviennent sont plus importants. Il en résulte que les massifs deviennent plus larges. Nous observons, en effet, un





CHLORODECALINES (Chloration directe de la trans décaline)

Spectromètre VARIAN HA 100

chevauchement de ces deux massifs centrés à 3,86 et à 3,56 ppm.

Malgré cela, l'appareil "Varian H A 100" a permis de séparer suffisamment ces massifs pour les étudier.

- Analyse des différents massifs

Cette étude a été faite en prenant comme solvant du benzène, ce qui conduit à un spectre mieux résolu dont les massifs gardent exactement la même allure que dans le chloroforme deutéré mais sont décalés d'environ 0,3 ppm vers les champs forts.

Dans la trans chloro-2-décaline équatoriale, le proton axial en 2 est soumis aux couplages suivants :
- deux couplages axial-axial égaux à 11,5 cps
- deux couplages axial-équatorial égaux à 4 cps

d'où un massif comptant 9 pics bien résolus (Fig.A) et (Fig. I)

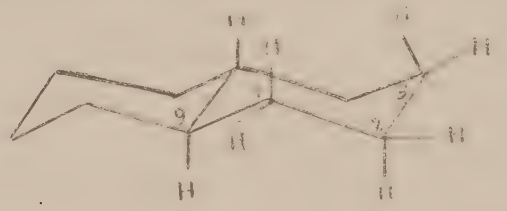


Fig. I

Pour la trans chloro-1-décaline équatoriale, le proton axial en 1 est soumis aux couplages suivants :

- deux couplages axial-axial légèrement différents du fait qu'ils intéressent des protons eux-mêmes légèrement différents en position 9 et en position 2. On trouve que ces couplages sont égaux à 11 cps et à 9,5 cps.
- un couplage axial-équatorial égal à 4,5 cps.

D'où un massif composé de 8 pics bien résolus d'intensités voisines (Fig.A) et (Fig. I).

Pour ce qui est du massif de la trans chloro-2-décaline axiale, le proton équatorial étudié est soumis aux

couplages suivants :

- deux couplages axial-équatorial égaux à 3 cps
- deux couplages équatorial-équatorial dont l'amplitude ne peut pas être déterminée, mais qui ont pour effet, d'élargir chacun des 3 pics dus aux couplages axial-équatorial.

D'où l'apparence d'un triplet mal résolu (Fig A) et (Fig. I).

Enfin, la trans chloro-1-axiale possède un proton équatorial soumis aux couplages suivants :

- deux couplages axial-équatorial probablement différents à cause du proton H axial en 9, mais voisins de 2 cps.
- un couplage équatorial-équatorial faible.

Le massif a également l'apparence d'un triplet mal résolu (Fig.A) et (Fig.I)

- Dosage des isomères par intégration relative des massifs

Ayant fait la répartition exacte des quatre massifs à partir des couplages qui leur correspondent, nous avons évalué leurs intégrales respectives et déduit les proportions relatives, dans le mélange des chlorodécalines, de leurs isomères en positions 1 et 2.

Par contre, la précision de l'intégrateur, qui est de l'ordre de 3 %, n'a pas permis de déterminer, par différence, la proportion de trans chloro-9-décaline dans le mélange qui avait été trouvé de l'ordre de 4 % par chromatographie.

Les résultats, donnés par la R.M.N., sont rassemblés dans le tableau :

ISOMERES	% respectifs
trans chloro-2-décaline axiale	20 %
trans chloro-1-décaline axiale	21 %
trans chloro-2-décaline équatoriale	26 %
trans chloro-1-décaline équatoriale	33 %

5°) Conclusion

L'analyse par R.M.N. a établi la composition des dérivés chlorés axiaux et équatoriaux en positions 1 et 2.

Nous avons montré, par ailleurs, que le mélange contient aussi de faibles quantités de trans chloro-9-décaline.

RESUME ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce travail, nous avons tout d'abord étudié le produit de la chloration directe de la trans décaline. La déchlorhydratation de ce produit nous a amené à envisager qu'il était constitué par un mélange de trans chloro-1, 2, et 9 décalines. Au cours de l'étude de ces réactions d'élimination, réalisée en présence de réactifs différents, nous avons montré qu'il était délicat de relier la structure des octalines formées à celles des chlorodécalines de départ, les pourcentages des différentes octalines obtenues variant de façon nette suivant les agents de déchlor -hydratation employés. Toutefois, grâce à une étude comparative des divers essais tentés, nous avions pu mettre en évidence, semblait-il, la présence de quantités importantes de trans chloro-1 et trans chloro-2 décalines dans le mélange étudié, ainsi que de la chloro-9-décaline en proportion nettement moindre.

Mais, cette étude de déchlorhydratation se révélait insuffisante pour déterminer la composition de ce mélange de chlorodécalines, ainsi que le comportement de chacune de ces chlorodécalines.

C'est pourquoi, nous avons dû synthétiser les différentes trans chlorodécalines isomères ; cette étude a fait l'objet de la deuxième partie de notre travail.

Nous avons ainsi été amené à préparer tout d'abord les différents trans décalols isomères, à savoir : le trans décalol-9 et chacun des trans décalol-1 et 2, axial ou équatorial, par réduction des décalones correspondantes ; ceci nous a permis, en particulier, de donner des bilans exacts de différents modes de réduction des trans décalones, non encore précisés à notre connaissance, dans le cas de la trans décalone-2.

Ensuite, afin d'obtenir, dans la mesure du possible, les chlorodécalines correspondant aux décalols précédents, nous avons envisagé l'action sur ces alcools du chlorure de thionyle, réactif favorable à l'intervention d'un mécanisme avec rétention de structure.

Une étude détaillée nous a montré que les chlorodécalines ainsi formées sont, d'une façon générale, des mélanges. Les résultats donnés par divers moyens d'investigation (chromatographie en phase gazeuse, spectrographie infra-rouge et R.M.N.) ont permis d'établir certaines caractéristiques des diverses chlorodécalines étudiées.

Cette étude nous a permis, ainsi, de montrer que dans le cas des trans décalols-9, la chlorodécaline formée par action du chlorure de thionyle correspond à une rétention de structure pratiquement totale ; dans le cas de trans décalol-1 équatorial ou -2 équatorial, le taux de rétention de structure est de l'ordre de 80 %. Par contre les décalols-1 ou 2 de structure axiale manifestent des comportements assez différents. C'est ainsi que le décalol-2 axial donne à côté des trans chloro-2 décalines (axiale : 49 % ; équatoriale : 21 %), 30 % de trans chloro-9 décaline.

Quant a décalol-1 a iai, il conduit exclusivement à des chloro-9-décalines.

Dans une dernière partie, nous avons étudié la déchlorhydratation des trans chloro-1 et chloro-2 décalines. Ceci nous a permis d'interpréter les réactions de déchlorhydratation que nous avions effectuées sur le mélange de chlorodécalines issu de la chloration directe de la trans décaline.

Pour terminer, nous avons résolu le problème de la composition du mélange des chlorodécalines formé par action directe de la trans décaline, en utilisant les données acquises précédemment et en les complétant par une étude en résonance magnétique nucléaire avec un appareil à haute résolution, de telle sorte que nous avons pu établir les pourcentages de tous les isomères présents dans le mélange.

B I B L I O G R A P H I E

(1) - E. FRAINNET et P.JOURNU, Comm. privée et D.E.S. Bordeaux (1961).

(2) - S.W. PARR, J. amer. chem.Soc.,30, 764 (1908)

(3) - DENBIGH, Trans. Faraday. Soc.,36, 936 (1940)

(4) - ZELINSKY, TUROWA et POLLAK, Ber., 65, 1299 (1932)

(5) - BORSCHE et LANGE, Ann. chem, 434, 219 (1923)

(6) - G.CAUQUIL et G.TSATSAS, Compt. Rend., 218,463 (1944)

(7) - A.ZLATKIS et E.A.SMITH, Canad. J. Chem.,29, 162 (1951)

(8) - W.G. DAUBEN et R.C.TWEIT, J. amer. chem. Soc.,76,3197 (1954)

(9) - G. TSATSAS, Thèse Doctorat ès Sciences, Paris (1944)

(10) - ZELINSKY, Ber.,57,2062 (1924)

(11) - P.D. BARTLETT, F.E. CONDON et E.A. SMITH, Canad. J. chem. 29,162 (1951)

(12) - A.C. COPE, R.U. COTTER et G.G. ROLLER, J. amer. chem. Soc.,77, 3594 (1955)

(13) - W. HUCKEL et FRIEDRICH , Ann.chem.,451,148 (1927)

(14) - W.G.DAUBEN, E.C. MARTIN et G.J. FONKEN, J.org.chem. 23, 1205 (1958)

(15) - G. CAUQUIL et Y. INAMURA, Bull. Soc.chim (5), 7, 660 (1940)

(16) - W.G. DAUBEN, R.C.TWEIT et C.MANNERKANTZ, J. amer. Chem. Soc., 76, 4425 (1954)

(17) - LEROUX, C.R. Acad. Sci., 144 , 981 (1907)

(18) - W.HUCKEL et NAAB, Ber., 64, 2137 (1931)

(19) - W.HUCKEL, DANNEEL, GROSZ et NAAB, Ann.chem.,502, 99, (1933)

(20) - I. MORITANI, S. NISHIDA, et M.MURAKAMI,J.amer.chem.Soc. 81, 3420 (1959)

(21) - PALFRAY, C.R. Acad.Sci., 206, 1976 (1938)

(22) - W. HUCKEL et D. MAUCHER, Ann.chem., 645, 140 (1961)
(23) - D. BIQUARD, Bull.Soc.Chim. (5), 8, 725 (1941)
(24) - W.G. DAUBEN, R.C. TWEIT et C. MANNERKANTZ , J.amer. chem.Soc., 76,4420 (1954)
(25) - LEROUX, Ann.chim. (8),21, 458 (1910)
(26) - W. HUCKEL et BRINKMANN, Ann.chem.,441, 21 (1925)
(27) - D. BIQUARD, C.R. Acad.Sci.,207, 1451 (1938)
(28) - W. HUCKEL, Ann.chem.,441, 1-28 (1925)
(29) - Synthèses organiques p.120, Masson (1955)
(30) - LEROUX C.R. Acad.Sci., 140 ,590 (1905)
(31) - W.HUCKEL, Ann.chem.,451,109 (1927)
(32) - V. PRELOG et H.E. SMITH, Helv.chim.Acta., 42,2624(1959)
(33) - RUZICKA, KOOLHAAS et WIND, Helv.Chim.Acta.,14 1151 (1930)
(34) - LINSTEAD et MICHAELIS, J.chem.Soc., 1134 (1940)
(35) - HUCKEL, KUMETAT, PREUSZ, Ann.Chem.517, 229 (1935)
(36) - HUCKEL et KUMETAT, Ber. 67,1890 (1934)
(37) - HUCKEL Ann.Chem., 533, 1-32 (1938)
(38) - W. HUCKEL et BLOHM, Ann.chem. 502,114 (1933)
(39) - J. DURLAND et H.ADKINS, J.amer.chem.Soc.,61 ,429 (1939)
(40) - GRIEEGE, Ber. 77, 22 (1944)
(41) - R. JAFFE, T.R. STEADMAN et R.W. Mc. KINNEY, J.amer.Soc. 85,351 (1963)
(42) - P.D. BARTLETT, R.E. PINCOCK, J.H. ROLSTON, W.G. SHINDEL et LA SINGER. J.amer.chem.Soc.,87,2590 (1965)
(43) - K.B. WIBERG et G.FOSTER, J.amer.chem.Soc.,83,429 (1961)
(44) - B. WURZSCHMITT, chem. ZtG.,74,356 (1950)
(45) - HINE , Physical Organic. Chemistry, Mc. GRAW-HILL BOOK Company, Inc.114 (1956)
(46) - J.M. ECKERT et R.W. LE FEVRE, J.chem.Soc. 3200 (1964)
(47) - L.M. JACKMANN, Application of Nuclear Magnetic.Resonance Spectroscopy in organic chemistry Pergaman Press. New .York. p. 115-6 (1959)
(48) - M. LARNAUDIE, Thèse Doctorat ès Sciences, Paris (1944)
(49) - W.J. POTTS et R.A. NYQUIST, Spectrochim. Acta, 15,679 (1959)

- T A B L E DES M A T I E R E S -

pages

INTRODUCTION 1

TECHNIQUES GENERALES 5

I Techniques d'analyse 7
II Réfraction Moléculaire 7
III Chromatographie en phase gazeuse 8
IV Spectrographie infra-rouge 9
V Spectrographie R.M.N. 9

PREMIERE PARTIE

OBTENTION DE CHLORODECALINES PAR CHLORATION DIRECTE DE LA TRANS DECALINE

CHAPITRE I -Obtention des chlorodécalines par chloration directe de la trans décaline. 13

I -Obtention de la trans décaline 13
II -Chloration de la trans décaline 14

CHAPITRE II -Etude de la déchlorhydratation du produit de chloration de la trans décaline 17

I -Déchlorhydratations des chlorodécalines 19
A -Déchlorhydratation par l'aniline 19
B -Déchlorhydratation par la potasse alcoolique 20

II -Comparaison des octalines obtenues dans les deux opérations 21

A -Chromatographie en phase gazeuse 21
B - Spectrographie infra - rouge 22
C - Conclusions 22
III -Etude des octalines formées 22
A -Fractionnement des octalines 22
B -Spectrographie infra - rouge 23
C -Oxydation permanganique 24
D -Conclusions 29
IV -Etude des chlorodécalines récupérées 30
V -Résumé et conclusions 32

DEUXIEME PARTIE

CHLORODECALINES OBTENUES PAR ACTION DU CHLORURE DE THIONYLE SUR LES TRANS DECALOLS

CHAPITRE I Trans décalols isomères 35
I -Obtention des trans décalols -1 axial et équatorial 39
A -Hydrogénation du naphtol-1 40
1° -Mode opératoire 40
2° -Analyse chromatographique des décalols-1 41
B -Obtention de la trans décalone-1 42
1° -Oxydation des décalols-1 42
2° -Passage du mélange des décalones-1 à la trans décalone-1 pure 44
C -Trans décalols-1 axial et équatorial 45
1° -Composition des mélanges de trans décalols-1 obtenus par réduction de la trans décalone-1 46
2° -Séparation des trans décalols-1 de structures axiale et équatoriale 48

II -Obtention des trans décalols-2 axial 55
A -Hydrogénation du naphtol-2 56
1° -Mode opératoire 57
2° -Analyse chromatographique des décalols-2 58
B -Obtention des décalones-2
1° Oxydation des décalols-2 en décalones-2 59
2° Analyse chromatographique des décalones-2 60
3° Oxydation du cis décalol-2 équatorial en cis décalone-2 63
4° Analyse chromatographique de la cis décalone-2 63
C -Séparation des décalones-2 64
1° Séparation en chromatographie préparative 64
2° Séparation par distillation 65
D -Etude de la séparation chromatographique des décalols-2 66
E -Méthode pratique d'obtention de la trans décalone-2 69
F -Trans décalols-2 axial et équatorial 71
1°Composition de mélanges de trans décalols-2 72
2°Séparation des trans décalols-2 de structures axiale et équatoriale 74
III -Obtention du trans décalol-9 79
A -Mode opératoire 81
1° Autoxydation de la décaline 81
2° Obtention de l'hydroperoxyde de trans décalyle-9 81
3° Réduction de l'hydroperoxyde par le sulfite de sodium 82

B -Contrôle de la pureté du trans décalol-9 82
1° -Préparation du cis décalol-9 83
2° -Etude chromatographique des décalols-9 85

CHAPITRE II -Chlorodécalines obtenues par action du chlorure de thionyle sur les trans décalols 87
I -Chlorodécalines obtenues à partir du trans décalol-9 90
A -chloration du trans décalol-9 90
1° -Mode opératoire 90
2° -Analyse chromatographique de la chlorodécaline isolée 91
3° -Chloration du cis décalol-9 92
4° -Analyse chromatographique de la chlorodécaline isolée 93
B -Etude des chlorodécalines dérivées des deux décalols-9 93
1° -Spectrographie infra-rouge 93
2° -Résonance Magnétique Nucléaire 94
C -Conclusions 94
II -Chlorodécalines obtenues à partir des trans décalols-1 98
A -Chloration des trans décalols-1 98
1° -Mélanges de trans décalols-1 98
2° -Trans décalol-1 équatorial 99
3° -Trans décalol-1 axial 99
B -Etude physicochimique des chlorodécalines obtenues 100
1° -Chromatographie en phase gazeuse 100
2° -Spectrographie infra-rouge 102

3° -Résonance magnétique nucléaire 105
4° -Conclusions 109
C -Confirmation des attributions spectrales des trans chloro-1 décalines 111
III -Chlorodécalines obtenues à partir des trans décalols-2 113
A -Chloration des trans décalols-2 113
1° -Mélange de trans décalols-2 113
2° -Trans décalol-2 axial 114
3° -Trans décalol-2 équatorial 115
B -Etude physico-chimique des chlorodécalines obtenues 116
1° -Chromatographie en phase gazeuse 116
2° -Spectrographie infra-rouge 120
3° -Résonance Magnétique Nucléaire 125
4° -Conclusions 126
C -Confirmation des attributions spectrales des trans chloro-2 décalines 129
Données spectrales des chlorodécalines étudiées 131

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE I -Etude des déchlorhydratations des trans chloro-1 et trans chloro-2 décalines isomères 135
I -Déchlorhydratation des trans chloro-1 décalines 136

1° -Elimination par la potasse 136
2° -Elimination par l'aniline 143
II -Déchlorhydratation des trans chloro-2 décalines 144
A -Elimination par la potasse 144
B -Elimination par l'aniline 147
III -Déchlorhydratation du mélange des chlorodécalines obtenues par chloration directe de la trans décaline 148
A -Chlorodécalines obtenues par chloration de la trans décaline 148
B - Chlorodécalines récupérées 149
C -Conclusions 150

CHAPITRE II -Etablissement de la composition du mélange de chlorodécalines obtenu par chloration directe de la trans décaline 151

-Etude des chlorodécalines 152
1° -Analyse chromatographique 152
2° -Spectrographie infra-rouge 152
3° -Identification de la trans chloro-9-décaline par spectrographie infra-rouge 153
4° -Résonance Magnétique Nucléaire 154

RESUME ET CONCLUSIONS 160

BIBLIOGRAPHIE 163

Vu et approuvé
Bordeaux, le Décembre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le Décembre 1965
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN

D E U X I E M E T H E S E

Proposition donnée par la Faculté

LA "FLUORESCENCE RETARDEE" DES HYDROCARBURES AROMATIQUES EN SOLUTION FLUIDE

E R R A T A

Pour les abréviations "cc", lire "cm^3".

Pour Cl %, lire 20,58 au lieu de 20,56 : p. 16 ; 99 ; 100 ; 112 ; 114 ; 115 ; 116 ; 130.

p.24 : 3è paragraphe, 3è ligne, l'abréviation COOH n'est pas à considérer dans le texte.

p.37 : 4è paragraphe, 3è ligne, lire "trans décalol-1" au lieu de "chloro-1 trans décalol".

p.44 : BIQUARD (23), (27).

p.87 : 5è paragraphe, 3è ligne, "ont été interprétées" au lieu de "a été interprétée".

p.97 : 1è paragraphe, 3è ligne, lire :
"La bande intense à 754 cm^{-1} proche de celle observée, pour le dérivé trans semble provenir de cette vibration de valence (bande à 639 cm^{-1} attribuable à une vibration du squelette de la molécule).

p.119: Pour les Fig. A ; Fig. B ; Fig C : se reporter à la p.121.

p.140: Spectre infra-rouge : p.141.

p.140: c)Conclusions, 2è paragraphe, 1è ligne, lire : "lorsqu'elle au lieu de "l'orsqu'elle.

p.146: 3°)Conclusion, 2è paragraphe, 1è ligne, lire :
"déchlorhydratation" au lieu de "déchhlorhydratation".

8è ligne :
lire "quantité" au lieu de "auantité".

9è ligne :
lire "subsisté" au lieu de "subsistée".

p.149: 2è paragraphe, 7è ligne, lire : "départ" au lieu de "déparr".

3è paragraphe, 4è ligne, lire : "caractéristiques" au lieu de "daractéristiques".

p.25 : Fig. 1, spectre du haut : mélange d'octalines (potasse)

spectre du bas : mélange d'octalines (aniline).

p.32 : 5è paragraphe, 5è ligne, lire : "chloro-1 et chloro-9 décalines, au lieu de "chloro-1 et chloro-2 décalines.

=-=-=-=-=-=